I.

ÜBER

REAKTIONSFÄHIGKEIT UND SALZBILDUNG

VON

NITROKÖRPERN.

II.

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES QUECKSILBERS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 4. JULI 1899

VON

HERMANN KISSEL

AUS LIST VOR HANNOVER.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

DRUCK DER K. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ

1899.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt, die Untersuchung über Nitrokörper auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch, die über Quecksilberverbindungen auf Veranlassung. des Herrn Dr. H. Ley.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken und ferner auch Herrn Dr. H. Ley in gleichem Sinne meinen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0291

I.

Über Reaktionsfähigkeit und Salzbildung von Nitrokörpern.

Allgemeiner Teil.

Schon gleichzeitig mit der Entdeckung der Nitroparaffine durch V. Meyer ist deren grosse Reaktionsfähigkeit bekannt geworden, durch welche sie sich namentlich von den halogenisierten Paraffinen auffallend unterscheiden. Diese Reaktionsfähigkeit besteht besonders in der leichten Substituierbarkeit der an dem die Nitrogruppe tragenden Kohlenstoffatom noch vorhandenen Wasserstoffatome. So kann z. B. Nitroaethan sehr leicht durch Brom in Brom- und Dibrom-Nitroaethan, durch salpetrige Säure in Aethylnitrolsäure verwandelt werden. Ferner sind mittelst Diazoniumchloriden aus den Nitroderivaten sehr leicht sogenannte gemischte Azokörper zu erhalten, z. B. sogenanntes Nitroaethan-Azobenzol.

Diese Reaktionen vollziehen sich jedoch, wie schon V. Meyer[1]) beobachtete, nur mit den Natriumsalzen und nicht mit den freien Nitrokörpern.

Nach Entdeckung der Isomerie der Nitrokörper tritt die Frage nach der Ursache der Reaktionsfähigkeit derselben in etwas anderer Form auf, als früher. Nach Hantzsch[2]) und seinen Schülern existieren:

1. Echte Nitrokörper $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$, im freien Zustande stabil, neutral und nichtleitend, also nicht direkt salzbildend, wohl aber als sogenannte „Pseudosäuren" durch Alkalien übergehend in Salze der
2. Isonitrokörper $R \cdot CH : NO \cdot OH$, im freien Zustande labil, sauer und leitend, daher also echte Säuren und direkt salzbildend. Ferner reagieren die Isonitrokörper mit

[1]) Ann. d. Ch. 175; 99.

[2]) Berl. Ber. 29; 699 u. 2251, Berl. Ber. 32; 575 u. ff.

Phosphorpentachlorid und Phenylisocyanat als Hydroxylverbindungen und geben mit Eisenchlorid charakteristische Färbungen.

Danach ist es wahrscheinlich, dass die obigen V. Meyerschen Reaktionen mit Brom und salpetriger Säure, weil sie nur mit den Alkalisalzen ausgeführt werden können, thatsächlich den Isonitrokörpern zukommen. Allein es gelang mir auch hierfür den direkten Beweis zu erbringen:

Wie Hantzsch und Veit[1]) fanden, existiert freies Isonitroaethan $CH_3 . CH : NO . OH$ zwar nicht im freien Zustand, wohl aber in der aus seinem Natriumsalz durch Ansäuern erhaltenen Lösung, welche ziemlich haltbar ist.

Dieselbe reagiert nun, trotz ihrer sauren Reaktion, genau so mit Brom, Jod, salpetriger Säure und auch mit Diazoniumhydrat, wie das Natriumsalz. Ebenso verhält sich das im freien Zustande bekannte Phenylisonitromethan, während das echte Phenylnitromethan natürlich indifferent ist. Zur Kuppelung der freien Isonitrokörper mit Diazoniumhydrat sei bemerkt, dass hierbei stets primär dasselbe, nicht etwa primär ein isomeres, labiles Azoderivat oder Hydrazon beobachtet wurde.

Man kann also allgemein sagen: Echte Nitrokörper $R . CH_2 . NO_2$ sind an sich ebensowenig zu einer Substitution des Methylenwasserstoffatoms geneigt, wie andere substituierte Derivate der Kohlenwasserstoffe, z. B. die Halogen-Derivate. Die Reaktionsfähigkeit der Nitroparaffine ist also thatsächlich nur den Isonitroparaffinen eigen. Nur die labilen Isonitrokörper reagieren mit Phosphorpentachlorid, Phenylisocyanat, Brom, Jod, salpetriger Säure und Diazoniumhydrat.

Es sind also auch hier wieder die labilen Isomeren die reaktionsfähigen, die stabilen Isomeren die indifferenten Formen.

Danach ist die Ansicht von Henrich[2]) zu berichtigen, wonach in den Nitromethanen die sehr starke negative Nitrogruppe ein Wasserstoffatom im Methyl bereits so beweglich macht, dass es gegen Metalle und Alkyle austauschbar ist.

---

[1]) Berl. Ber. 32; 607.

[2]) Berl. Ber. 32; 671. Zu berichtigen ist in dieser Abhandlung ferner dass das sogenannte Nitramid nicht nach Untersuchungen von Thiele und Lachmann eine ziemlich starke zweibasische Säure, sondern nach Leitfähigkeitsbestimmungen von Hantzsch und Kalb (Ann. d. Ch. 292; 339) eine sehr schwache Säure ist.

Echtes Nitromethan tauscht z. B., wie doch durch die Untersuchungen über Isonitrokörper bekannt sein sollte, an sich gar kein Wasserstoffatom durch Metalle aus.

Was für die Nitrokörper gilt, wird auch wohl für die Ketonsäureäther mit sogenannten reaktionsfähigen Methylengruppen gelten. Auch die echten Ketonsäureäther (Acetessigäther, Malonsäureäther etc.) dürften ebenso wenig wie die echten Nitrokörper die reaktionsfähigen Formen darstellen, sondern die ihnen isomeren, in Form von Salzen stabilen ungesättigten Enole, die den Isonitrokörpern vergleichbar sind.

Danach sind die Ansichten von Vorländer[1]) und Henrich[2]) wenigstens für die Nitrokörper mit Sicherheit wohl dahin zu verändern, dass die Wasserstoffatome nicht durch blosse Nachbarschaft von Gruppen direkt reaktionsfähig werden, sondern nur indirekt durch Bildung einer durch Atomveränderung erzeugten isomeren, labilen Form (Isonitrokörper, ungesättigtes Enol), die gerade wegen ihrer Labilität besonders reaktionsfähig ist und so indirekt zu Substitutionsprodukten der ursprünglichen, stabilen Form führt.

Von den obigen Isonitro-Reaktionen lassen sich einige, z. B. die Umwandlung von Isonitroaethan in echtes Brom-Nitroaethan bequem formulieren, namentlich mit der Nefschen Isonitro-Formel:

$$CH_3 . CH : N\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown O \end{matrix} + Br_2 = \left\{ H_3 . \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} . N\begin{matrix} \diagup OH \\ = O \\ \diagdown Br \end{matrix} \right\} = HBr$$

$$+ CH_3 . \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} . NO_2$$

Bei anderen Reaktionen, z. B. bei der Bildung der Äthylnitrolsäure:

$$CH_3 . CH : N\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown O \end{matrix} + NO_2 H = H_2 O + CH_3 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NOH \end{matrix}$$

sind dagegen verschiedene Zwischenphasen anzunehmen, über deren Beschaffenheit zur Zeit nichts bestimmtes angegeben werden kann.

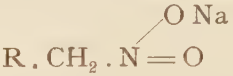
1) Berl. Ber. **30**; 2261.

2) Berl. Ber. **31**; 2103. **32**; 671.

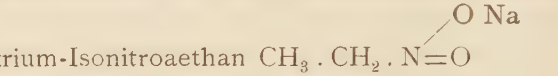
Dass die Salzbildung der primären und sekundären Nitrokörper, nämlich ihre Umwandlung in Salze der Isonitrokörper:

$$R . CH_2 . NO_2 + Me\,OH = R . CH : NO . O\,Me + H_2O$$

unter Vermittelung eines Zwischengliedes, z. B. eines primär entstehenden Additionsproduktes von Natriumhydrat oder Natriumalkoholat, etwa von der Formel:

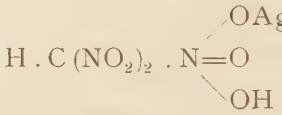


verlaufe, ist bereits durch verschiedene Beobachtungen wahrscheinlich gemacht worden. Freilich ist diese hydratische Zwischenform meist äusserst labil. Sie liegt vielleicht dem krystall-

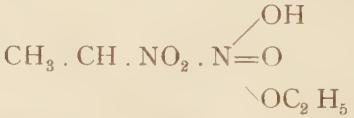


alkoholhaltigen Natrium-Isonitroaethan $CH_3 . CH_2 . N=O$

und dem krystallwasserhaltigen Nitroformsilber



zu Grund, ferner dem von Hantzsch und Rinckenberger[1]) dargestellten, recht beständigen Dinitroaethanalkoholat $CH_3 . CH(NO_2)_2 + C_2H_5OH$, gemäss der Formel



Eine ausserordentlich feste Stütze erhält aber die Annahme, dass bei der Salzbildung der Nitrokörper die Nitrogruppe zuerst durch Anlagerung von Alkalihydrat oder Alkalialkoholat angegriffen wird, durch meine Versuche über die

Salzbildung der tertiären Nitrokörper.

Im allgemeinen besitzen die tertiären Nitroderivate keine Neigung, Salze zu bilden, und können Isomerieerscheinungen deshalb nicht zeigen, weil ihnen die Gruppe $CH . NO_2$ fehlt, welche in die Isonitrogruppe $C : NO . OH$ umgestellt werden könnte. Auffallenderweise besitzen aber bekanntlich die

[1]) Berl. Ber. 32; 628.

symmetrischen Trinitroderivate des Benzols $C_6X_3(NO_2)_3$ die Eigenschaft, mit Alkalialkoholaten unter Addition Salze von der empirischen Formel $C_6X_3(NO_2)_3 . Na\,O\,R$ zu bilden, welche im Gegensatz zu ihrer fast farblosen Muttersubstanz intensiv gefärbt sind. Derartige Salze sind zuerst von Lobry de Bruyn[1]) aus Trinitrobenzol und Trinitrobenzoesäure mittelst Kaliummethylat erhalten worden, später auch von C. Loring Jackson und W. F. Boos[2]) aus Trinitroanisol. V. Meyer[3]) konstatierte ferner, dass ähnliche Farbenerscheinungen und somit auch ähnliche Salzbildung schon mit wässerigen Alkalien bei diesen Nitrokörpern auftreten.

Die nähere Untersuchung des symmetrischen Trinitrobenzols, -toluols, -xylols und der symmetrischen Trinitrobenzoesäure hat ergeben, dass die Salzbildung nur in stark dissociierenden Lösungsmitteln, wie Alkohol und Wasser, eintritt; denn in nicht dissociierenden Lösungsmitteln, wie Äther und Benzol, findet mit freiem Natrium oder Ammoniak keine Salzbildung statt. Ein von vorn herein acidificiertes, an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom, wie es V. Meyer in diesen Derivaten annahm und Henrich noch neuerdings anzunehmen scheint, ist also auch hier nicht vorhanden.

Da die nitrierten Benzolkohlenwasserstoffe genau, wie die aliphatischen echten Nitrokörper, neutrale Körper sind, während die von ihnen ableitbaren Salze zufolge meiner Versuche in Lösung nur wenig hydrolytisch gespalten sind, so kann nach den Entwickelungen von Hantzsch[4]) eine Salzbildung nur unter konstitutiver Veränderung des Moleküls und zwar, wie aus obigem hervorgeht, nur unter direkter Mitwirkung von Alkohol und Wasser vor sich gegangen sein. Es ist aber auch sogar gelungen, einige dieser Alkoholadditionsprodukte in Gestalt freier Säuren von der Formel $C_6X_3 . (NO_2)_3 + CH_3 . OH$ als relativ stabile Verbindungen darzustellen, welche nicht direkt aus den Komponenten erhalten werden können. Damit ist also nachgewiesen, dass diese Körper eben keine einfachen molekularen Alkohol-Additionsprodukte, sondern wirklich chemische Verbindungen sind. Am beständigsten ist die freie Säure aus

1) Rec. trav. chim. **14**; 89 u. 151.
2) Centralblatt 1898 II. 284.
3) Berl. Ber. **27**; 3. 3154.
4) Berl. Ber. **32**; 575 u. ff.

symmetrischem Trinitrotoluol, welche sich im festen Zustande isolieren und untersuchen lässt. Sie ist gleich ihren Salzen tiefrot und erweist sich als eine zwar schwache, aber doch ausgesprochene Säure, die nicht nur Salze, sondern auch ein Acetylderivat liefert. Die entsprechenden Produkte aus Trinitrobenzol und der Trinitrobenzoesäure sind dagegen sehr labil und lassen sich, da sie sich sehr leicht in das ungefärbte Nitroderivat und Alkohol zersetzen, nicht in festem Zustande erhalten. Noch unbeständiger sind die den aus wässeriger Lösung erhaltenen Salzen: $(C_6 X_3 (NO_2)_3 + Na OH)$ zu Grunde liegenden, gefärbten Säuren, also die einfachen Wasseranlagerungsprodukte, die zufolge der Zusammensetzung ihrer Salze die Formel $C_6 X_3 (NO_2)_3 . HOH$ besitzen müssten.

Die indifferenten, echten Nitroderivate sind also den Säureanhydriden vergleichbar, nur dass sie, ähnlich dem Kohlenoxyd und Stickoxydul, nicht durch Wasser oder Alkohol allein in Säuren übergehen, sondern nur durch Einwirkung von Alkalien Salze dieser Säuren bilden. Dieselben sind zweifellos Repräsentanten einer neuen Körperklasse von Stickstoffverbindungen, bezw. von Salpetersäurederivaten. Ihre einfachste und deshalb vorläufig acceptierte Konstitutionsformel basiert auf der Annahme, dass die Nitrogruppe NO_2 durch Natronhydrat oder Natriummethylat übergeht in die Gruppe $\begin{matrix} \diagup O\,Na \\ N = O \\ \diagdown O\,H \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} \diagup O\,Na \\ N = O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$, wonach die durch Mineralsäuren abscheidbaren Wasserstoffverbindungen als Säuren von folgender Konstitutionsformel erscheinen:

$$R . \begin{matrix} \diagup OH \\ N = O \\ \diagdown OH \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad R . \begin{matrix} \diagup OH \\ N = O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$$

Erstere anhydrisieren sich anscheinend spontan unter Rückbildung des ursprünglichen Nitrokörpers, letztere sind unter gewissen Bedingungen relativ stabil. Gewisse scheinbar untergeordnete Veränderungen im Molekül sind aber auch hier von

grossem Einfluss auf die Beständigkeit dieser Additionsprodukte. So regenerieren die aus Trinitrobenzol, der Trinitrobenzoesäure und Trinitroanisol[1]), aber auch aus Trinitroxylol ableitbaren freien Säuren sehr leicht die ursprünglichen Nitrokörper, während gerade die Säure aus Trinitrotoluol isoliert werden kann. Auffallend ist die Beständigkeit dieser Säure des Mono-Methylderivates also deshalb, weil weder aus dem nicht methylierten, noch auch aus dem dimethylierten Benzolderivat die freien Säuren erhältlich sind. Übrigens ist auch die Fähigkeit, Additionsprodukte mit Alkalialkoholat zu erzeugen, fast nur bei den symmetrischen Trinitroderivaten beobachtet worden, immerhin aber doch nicht ausschliesslich; denn auch das p-Nitrobenzylnitramin $NO_2 C_6 H_4 . CH_2 N_2 O_2 H$ bildet, wie schon Hantzsch und Hilland fanden, ausser dem normalen farblosen Salz $NO_2 . C_6 H_4 . CH_2 N_2 O_2 Na$ ein rotes

Natriumalkoholat-Additionsprod. $O=N . C_6 H_4 . CH_2 . N_2 O_2 Na$, $Na O$ / $C_2 H_5 O$

dessen freie Säure freilich nicht isolierbar ist. Jedenfalls aber wirken mehrere Nitrogruppen günstig auf das Zustandekommen dieser Additionsprodukte, da sie bei einfachen Mononitrokörpern und auch bei Dinitrobenzolen bisher noch nicht beobachtet worden sind.

Die vorliegenden neuen Stickstoffverbindungen fordern zu einem Vergleich mit den entsprechenden Phosphorverbindungen auf. Wie bekannt, sind die den Nitrokörpern $R . NO_2$ entsprechenden Phosphokörper $R . PO_2$ noch nicht isoliert; dafür treten aber als deren hydratische Additionsprodukte die Phosphosäuren $R . PO (OH)_2$ auf, welche danach zur normalen dreibasischen Phosphorsäure $P . O (OH)_3$ in derselben Beziehung stehen, wie die Nitrokörper zur normalen einbasischen Salpetersäure $NO_2 . OH$. Die in gewissen Fällen existierenden Säuren

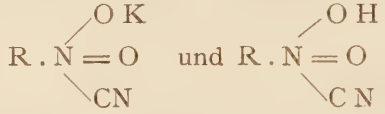
$R . N(OH)=O$ / OCH_3 , bezw. Salze $R . N(ONa)=O$ / OCH_3 und $R . N(ONa)=O$ / OH

können also als Analoga der Phosphosäuren betrachtet werden;

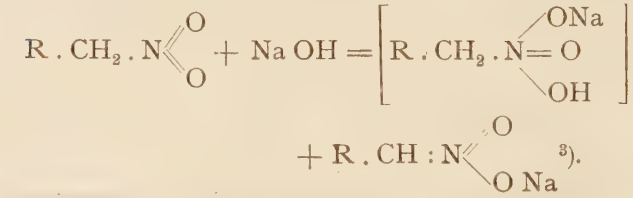
1) Centralblatt 1898. II. 284.

sie seien daher nach dem Vorschlage von Hantzsch[1]) als Nitrosäuren bezw. Esternitrosäuren bezeichnet. Ihre Unbeständigkeit bezw. ihre leichte Rückwandlung in Nitrokörper entspricht der Nicht-Isolierbarkeit der Ortho-Salpetersäure $NO(OH)_3$ gegenüber der Stabilität der Ortho-Phosphorsäure.

Analog diesen nitrosauren Salzen, welche als Additions Produkte von Na OH oder Na OCH_3 an tertiäre Nitrokörper entstehen, bilden sich auch aus Cyankalium und Trinitrobenzolen ähnliche Additionsprodukte, wie schon Hepp[2]) fand. Auch hier ist mir die Isolierung der freien Säure aus Trinitrobenzol gelungen. Es ist wohl kaum zweifelhaft, dass sich auch Cyankalium analog dem Alkalihydrat an die Nitrogruppe anlagern wird, womit diese Cyanid-Additionsprodukte den folgenden Formeln entsprechen werden:



Salze der Nitrosäuren, bezw. der Nitroestersäuren bilden sich fast ausschliesslich aus den tertiären Nitrokörpern, während aus sekundären und primären Nitrokörpern dafür Salze der Isonitrokörper auftreten. Der Grund hierfür ist leicht ersichtlich; die an sich sehr unbeständige Gruppe wird in der Regel nur dann existieren können, wenn sich an dem mit ihr verbundenen Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom mehr vorfindet, mit welchem sie unter Austritt von Wasser reagieren könnte. Tritt diese Möglichkeit auf, z. B. bei den primären Nitrokörpern, so wird unter Wasserabspaltung ein Isonitrosalz erzeugt werden:



[1]) Berl. Ber. **32**; 630.

[2]) Ann. d. Ch. **215**; 360.

[3]) Da sich diese Additionen bequemer mit der obigen, Nef'schen Formel der

Man kann danach beim Übergang von echten Nitrokörpern in Salze der Isonitrokörper gemäss der obigen Formulierung als Zwischenglied ein Additionsprodukt vom Typus der Nitrosäuren annehmen, das in den meisten Fällen fehlt, aber bei gewissen tertiären Nitrokörpern und, wie oben erwähnt, auch beim Dinitroaethan nachzuweisen ist.

Isonitrosalze, als mit der von Hantzsch vorgeschlagenen (R . CH . NO Na)
O
formulieren lassen, so werde bis auf weiteres die erstere Formel bevorzugt.

Experimenteller Teil.

I. Reaktionen freier Nitro- und Isonitro-Körper.

1. Einwirkung von Brom, Jod und salpetriger Säure auf freies echtes Nitroaethan.

Die Angaben von V. Meyer [1]), dass Brom und salpetrige Säure auf freies Nitroaethan nicht einwirken, habe ich durch folgende Versuche als unzweifelhaft richtige erkannt. Ferner habe ich festgestellt, dass auch Jod freies Nitroaethan nicht angreift.

a) Eine schwache Bromlösung wurde mit Nitroaethan im Überschuss anhaltend geschüttelt und nicht entfärbt. Ebenso verhielt sich Nitroaethan gegen eine schwache Jodjodkaliumlösung.

In beiden Fällen liess sich das freie Halogen durch Ausschütteln der über dem Nitroaethan stehenden wässrigen Lösung mit Schwefelkohlenstoff nachweisen.

b) Beim Einleiten von salpetriger Säure in trockenes oder mit Wasser überschichtetes Nitroaethan bildete sich keine Spur von Äthylnitrolsäure, was durch Verdunsten eines ätherischen Auszuges des Gemisches festgestellt wurde.

2. Einwirkung von Brom, Jod und salpetriger Säure auf freies Isonitroaethan.

Das Isonitroaethan wurde bei den folgenden Versuchen nach der von Hantzsch und Veit [2]) beschriebenen Methode in wässriger Lösung durch Versetzen einer Natriumisonitroaethanlösung mit der molekularen Menge Säure bei — 5° erhalten:

$$CH_3 . CH : NO . ONa + HCl = Na Cl + CH_3 . CH : NO . OH.$$

---

[1]) Ann. d. Chem. **175**; 99.

[2]) Berl. Ber. **32**; 608.

Die unter 0^0 längere Zeit fast unverändert haltbare, trotzdem aber für jeden Versuch frisch dargestellte, natürlich ausser Isonitroaethan stets noch Kochsalz enthaltende Lösung reagierte folgendermassen:

a) **Einwirkung von Brom.**

Eine Lösung von Isonitroaethan wurde mit der doppelten molekularen Menge Brom bei -5^0 tropfenweise versetzt. Nach Zusatz eines jeden Tropfens und kurzem Umschütteln trat sofort Entfärbung ein. Dieser Vorgang

$$CH_3 . CH . NO . OH + Br_2 = HBr + CH_3 . \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} . NO_2$$

verläuft fast quantitativ, denn die obige Menge Brom wurde bis zur bleibenden Gelbfärbung fast vollständig verbraucht, zugleich ein Zeichen dafür, dass das Isonitroaethan noch quantitativ in der Lösung vorhanden war.

Da der hierbei entstehende Bromwasserstoff auf die Reaktion keinen Einfluss hat, aber natürlich die Dissociation des schwach sauren Isonitroaethans auf Null zurückdrängen wird, so zeigt dies zugleich, dass die obige Reaktion nicht nur mit dem ionisierten, sondern ebenso mit dem undissociierten Isonitrokörper erfolgt.

Bemerkenswert ist, dass die Eisenchloridreaktion trotz des durch die Reaktion entstehenden Bromwasserstoffgehalts der Lösung bis zum Zusatz des letzten Tropfen Brom aushielt. Während der Reaktion schieden sich schwere ölige Tropfen von Bromnitroaethan aus.

Obige Reaktion ist ausserordentlich gut geeignet zur Unterscheidung echter Nitrokörper von den zugehörigen Isonitrokörpern. So wurde bei einem von mir angestellten qualitativen Versuch eine konzentrierte wässrige Bromlösung durch echtes Phenylnitromethan nicht, durch Phenylisonitromethan jedoch glatt entfärbt.

b) **Einwirkung von Jod.**

In ähnlicher Weise, wie mit Brom, behandelte ich eine Isonitroaethanlösung mit der entsprechenden Menge Jod, aufgelöst in verdünnter Jodkaliumlösung. Hierbei trat etwa bis zum Zusatz der ersten Hälfte der Jodlösung ebenfalls glatt Entfärbung ein. Dann blieb aber auf weiteren Zusatz die Lösung gelb unter Auftreten eines sehr stechenden Geruchs. Eine ähnliche Beob-

achtung hat auch V. Meyer[1]) bei der Behandlung einer wässrigen Natriumisonitroaethanlösung mit Jod gemacht. Sie beruht nach ihm auf einer Zersetzung des sehr unbeständigen Jodsubstitutionsproduktes.

c) Einwirkung von salpetriger Säure.

Dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Isonitroaethan, genau wie auf das Natriumisonitroaethan, Äthylnitrolsäure entsteht, ist schon von Hantzsch und Graul konstatiert:

$$CH_3 . CH : NO . OH + NO_2 H = CH_3 . C\begin{matrix} NO_2 \\ NOH \end{matrix} + H_2O.$$

Von meinen Versuchen und Beobachtungen sei nur erwähnt, dass, mag man Isonitroaethanlösung mit freier salpetriger Säure oder die mit der entsprechenden Menge Salzsäure versetzte Lösung des freien Isonitroaethans mit Natriumnitritlösung behandeln, die Ausbeuten an Äthylnitrolsäure bei gleichen Mengen nicht sehr verschieden sind. Die Gegenwart freier Mineralsäure hat also auf die Isomerisation des Isonitroaethans zu Nitroaethan bei tiefer Temperatur, in verdünnten Lösungen und in kurzer Zeit scheinbar wenig Einfluss.

Im Anschluss hieran möchte ich einige Versuche über die Geschwindigkeit der Isomerisation des Isonitroaethans in neutraler und saurer Lösung erwähnen, welche durch Beobachtung der Eisenchloridreaktion verfolgt wurde. Sie ergaben:

1. Die Eisenchloridreaktion mineralsäurefreier verdünnter Isonitroaethanlösung verschwindet bei Zimmertemperatur erst nach ungefähr drei Tagen.

2. Die Eisenchloridreaktion einer mit der molekularen Menge Salzsäure versetzten Lösung von Isonitroaethan unter denselben Verhältnissen hört etwa nach vier Stunden auf.

Ferner wurde festgestellt, dass eine Isonitroaethanlösung selbst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade noch die Eisenchloridreaktion zeigt.

3. Einwirkung von Diazoniumhydraten auf Isonitrokörper.

Die Lösungen der Isonitrokörper wurden nach der obenerwähnten Methode dargestellt, die der Diazoniumhydrate durch

[1]) Ann. d. Chem. 171; 48.

Versetzen der wässrigen Lösungen der betreffenden Diazoniumchloride mit der berechneten Menge Natronlauge bei 0°. Es wurde ferner immer mit äquivalenten Mengen beider Lösungen gearbeitet.

Wie schon erwähnt, sind beim Zusammenbringen dieser Lösungen selbst unter 0° und bei aufmerksamem Beobachten etwaiger labiler Zwischenprodukte keine anderen Substanzen aufgefunden worden, als die gewöhnlichen gemischten Azokörper, die nach V. Meyer[1]) durch Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die Nitrosalze direkt entstehen.

a) Benzoldiazoniumhydrat und Isonitroaethan

erzeugen in wässriger Lösung eine zwar anfangs ölige, aber rasch erstarrende Fällung des sogenannten Nitroaethanazobenzols, das gereinigt, wie auch Bamberger[2]) fand, nicht be 137°, sondern bei 141° schmilzt.

b) Benzoldiazoniumhydrat und Phenylisonitroaethan

erzeugten auch sofort das von Hollemann[3]) beschriebene Phenylnitromethanazobenzol vom Schmp. 101°.

c) p-Brombenzoldiazoniumhydrat und Isonitroaethan

lieferten in ähnlicher Weise sofort ein gelbes Produkt vom Schmp. 129°, welches, da es sich ganz wie alle anderen sogenannten gemischten Azokörper verhielt, nicht näher untersucht wurde.

d) Benzoldiazoniumhydrat und p. Bromphenylisonitromethan

ergaben einen Azokörper vom Schmp. 135° in rotgelben Krystallen, ebenfalls ohne jede abweichende Eigenschaft.

Nach V. Meyer verhält sich das Nitroaethanazobenzol auffallender Weise wie eine zweibasische Säure, indem es ein Dikaliumsalz $C_8H_7N_3O_2K_2$ liefert. Versuche, aus diesem letzteren ein Monokaliumsalz zu erhalten, waren ebenso erfolglos, als die entsprechende freie, echte Säure darzustellen.

Das gelbgefärbte alkalisch reagierende Salz lässt sich ganz gut mit Salzsäure und Lackmus als Indikator nach der Tüpfel-

1) Berl. Ber. 8; 751.
2) Berl. Ber. 31; 2629.
3) Rec. trav. Chim. 13; 403.

methode titrieren; so gebrauchten 10 ccm der $\frac{1}{20}$ mol Lösung des Salzes anstatt 10,0 ccm $\frac{1}{10}$ HCl bei der Titration 10,6 ccm $\frac{1}{10}$ HCl bis zum Umschlag.

Bei Zusatz der ersten Hälfte der Salzsäure hätte man die Bildung des Monokaliumsalzes erwarten müssen. Dies war aber nicht der Fall; es schied sich vielmehr schon bei Zusatz der ersten Tropfen Salzsäure ein dicker, gelber Niederschlag von Nitroaethanazobenzol (Sp. 141°) aus. Das Nitroaethanazobenzol reagierte, wie auch aus der Titration ersichtlich ist, neutral. Gegen Kohlensäure zeigte die Salzlösung das gleiche Verhalten.

Das Monokaliumsalz ist auch nicht auf folgende Weise zu gewinnen:

Versetzt man eine wässrige Lösung von 1 Mol. Kaliumsalz mit 1 Mol. freiem Nitroaethanazobenzol in Alkohol gelöst, so bleibt die Lösung alkalisch und scheidet nach längerem Stehen oder auf Zusatz von Wasser den freien Nitrokörper ab.

4. Verhalten von Phenylisonitromethannatrium gegen Kohlensäure.

Dieser Versuch giebt ein interessantes Bild über den Verlauf einer vollständigen Verdrängung einer relativ starken Säure, wie es das Phenylisonitromethan gegenüber der Kohlensäure ist, aus ihrem Salz durch eine bedeutend schwächere, sobald die stärkere Säure, der Isonitrokörper, durch Isomerisation zur Pseudosäure, d. i. zum echten Nitrokörper, aus dem Gleichgewicht herausfällt.

In eine wässrige Lösung von Natriumphenylisonitromethan wurde andauernd Kohlendioxyd eingeleitet und von Zeit zu Zeit mit Eisenchlorid geprüft. Nach Verlauf von etwa zehn Stunden war die Eisenchloridreaktion vollständig verschwunden und somit das Natriumisonitromethan vollständig im Sinne folgender Gleichung zerlegt:

$$C_6H_5.CH:NO.ONa + H_2CO_3 = C_6H_5.CH_2.NO_2 + NaHCO_3.$$

Es wird sich hier zuerst ein Gleichgewicht zwischen den Zuständen I und II in folgender Weise herstellen:

$$\underset{\text{I}}{C_6H_5.CH:NO.ONa} + H_2CO_3 \rightleftarrows \underset{\text{II}}{C_6H_5.CH:NO.OH} + NaHCO_3$$

Diese werden sich aber, da die starke Isonitrosäure durch Isomerisation in den indifferenten Nitrokörper übergeht und

so unwirksam wird, immer mehr und schliesslich vollständig im Sinne des unteren Pfeiles verschieben.

Die Massenwirkung der starken Säure wird also hier durch ihre Isomerisation zur Pseudosäure aufgehoben, ähnlich wie dies in analogen Fällen durch Flüchtigkeit, Unlöslichkeit oder Anhydrisierung derselben geschehen kann.

5 Alkylierungsversuche.

Versuche, Phenylisonitromethansalze mit Jodmethyl zu alkylieren, wie dies Hantzsch und Rinckenberger[1]) beim Nitroform mit Erfolg gethan haben, gelangen ebensowenig, wie alle früheren Versuche, Äther der Mononitrokörper zu erzeugen[2]).

Die Verhältnisse liegen hier sehr ungünstig. Das aus wässriger konzentrierter Lösung von Phenylisonitromethannatrium mit der berechneten Menge Silbernitrat gefällte Silbersalz des Phenylisonitromethans zersetzt sich so schnell, dass es im trockenen Zustand nicht gewonnen werden kann. Es wurde daher der feuchte, mit Alkohol und Äther möglichst wasserfrei gemachte Niederschlag mit Jodmethyl geschüttelt. Hierbei trat aber sofort eine Zersetzung ein, die sich durch die Bildung von Benzaldehyd, bezw. Benzoesäure bemerkbar machte.

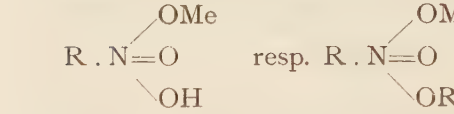
Phenylisonitromethannatrium reagiert mit Jodmethyl gar nicht.

II. Salzbildung tertiärer Nitrokörper.

Die symmetrischen Trinitrokörper des Benzols haben bekanntlich eine ausserordentlich grosse Neigung, mit den verschiedensten Körpern Additionsprodukte einzugehen. So bildet z. B. das Trinitrobenzol sogar mit vollständig neutralen Körpern, wie Benzol, Naphtalin und Anthracen[3]), vornehmlich aber mit Körpern basischer Natur, wie Anilin, Dimethylanilin[4]), Pyridin, Piperidin etc.[5]), direkt Additionsprodukte. Eine Addi-

1) Berl. Ber. **32**; 636.
2) Berl. Ber **21**; 710.
3) Ann. d. Chem. **215**; 375.
4) Ann. d. Chem. **215**; 344.
5) Rec. trav. chim. **14**; 65.

tion von Wasser oder Alkohol findet jedoch, wie schon erwähnt, direkt nicht statt, wohl aber indirekt unter Vermittelung von Alkali, indem sich nitro- resp. nitroestersaure Salze



bilden, deren freie Säuren den Additionsprodukten von Wasser und Alkohol entsprechen.

Derartige Salze hat zuerst Lobry de Bruyn[1]) aus Trinitrobenzol und der Trinitrobenzoesäure mittelst Kaliummethylat dargestellt, von denen ersteres die Zusammensetzung $C_6H_3(NO_2)_3 . KOCH_3 . H_2O$, letzteres die Zusammensetzung $|C_6H_2(NO_2)_3COOK . KOCH_3|_2 . CH_3OH$ besitzt; später hat auch Jakson[2]) solche aus dem Trinitroanisol $C_6H_2.(NO_2)_3OR . NaOR$, wo R Methyl, Aethyl, Propyl bedeutet, isoliert. Von mir wurde ferner ein entsprechendes Salz des Trinitrotoluols $C_6H_2 . CH_3 . (NO_2)_3 . KOCH_3 . H_2O$ dargestellt. Die betreffenden Salze aus Alkalihydraten sind nur in Lösung zu erhalten, aber über ihre Zusammensetzung giebt ein von mir dargestelltes Salz aus Trinitrobenzoesäure und Bariumhydroxyd: $C_6H_2 . COOBa(NO_2)_3 . BaO$ Aufschluss.
2

Die nitroestersauren Salze besitzen im Gegensatz zu ihrer farblosen Muttersubstanz tiefviolette, die nitrosauren Salze tiefrote Farbe, ferner zeigen beide explosive Eigenschaften.

Es war bis jetzt noch nicht gelungen, die Existenz der freien Nitroestersäuren, resp. Nitrosäuren nachzuweisen. Letzteres ist mir gelungen, wenn auch nur ganz scharf bei den Säuren aus Trinitrotoluol und Trinitrobenzoesäure, sowie, allerdings weniger scharf, aus Trinitrobenzol. Sie besitzen, wie ihre Salze, intensive Farbe; die Nitroestersäuren tiefrote, die Nitrosäuren rotgelbe.

Die Nitroestersäuren und ihre Salze sind bedeutend beständiger als die Nitrosäuren und ihre Salze, und daher bedeutend schärfer zu charakterisieren. Ich beschreibe daher zunächst erstere.

[1]) Rec. trav. chim. 14; 150. 15; 89.
[2]) Centralblatt 1898, II, 284.

1. Salzbildung in alkoholischer Lösung. Nitroestersäuren und ihre Salze.

Ich beschreibe zuerst die stabilsten Derivate, die des Trinitrotoluols:

Trinitrotoluol-Kaliummethylat = Dinitrobenzol-Nitromethylestersaures Kali.

$$C_6H_2 . CH_3 . (NO_2)_2 - N{=}O \begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown O\,CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Eine konzentrierte methylalkoholische Lösung von Trinitrotoluol färbt sich durch Zusatz einer konzentrierten methylalkoholischen Lösung der molekularen Menge Kali tiefviolett und scheidet nach einstündigem Stehen bei einer Temperatur von -10^0 einen dunklen Krystallbrei aus. Das Einhalten der tiefen Temperatur ist lediglich zur Erhöhung der Ausbeute notwendig, welche man auch durch Zusatz von Äther bewirken kann; denn die Beständigkeit des Salzes leidet bei höherer Temperatur nicht. Überschuss von Kali anzuwenden, ist nicht ratsam, da sonst durch Zersetzung des Salzes Spuren von Nitrit entstehen.

Das Salz, mit Methylalkohol und Äther ausgewaschen, und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergab bei der Analyse zweier unabhängig von einander dargestellten Präparate folgenden Kaliumgehalt:

I. 0,5784 g gaben 0,1547 g K_2SO_4
II. 0,6308 g gaben 0,1740 g K_2SO_4.

	Gefunden	für	Berechnet
I.	12,2 % K.	$C_8H_{10}N_3O_8K$	12,34 % K.
II.	12,38 % K.		

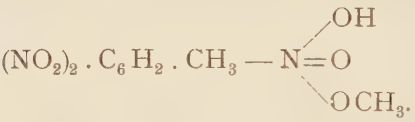
Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Äther gar nicht löslich. Auf dem Platinblech erhizt, verpufft es heftig, eine Eigenschaft, welche alle derartigen Additionsprodukte der nitrierten Benzolderivate im Gegensatz zu ihrer Muttersubstanz zeigen.

Leitfähigkeitsbestimmung
bei 25°.

v	μ	Δ
64 . . .	96	
128 . . .	100,7	> 4,7
256 . . .	104,5	> 3,8
512 . . .	108,7	> 4,2
1024 . . .	113,0	> 4,3

Wie man sieht, ist schon $\Delta\mu_{1024} - \mu_{64} = 17$ Einheiten; auch wächst die Leitfähigkeit von $v = 512$ bis $v = 1024$ noch erheblich. Das Salz ist also, obgleich nicht unerheblich, hydrolytisch gespalten.

Trinitrotoluolmethylat = Dinitrotoluol-Nitromethylestersäure.



Versetzt man eine wässrige methylalkoholische Lösung des Dinitrotoluol-Nitromethylestersauren Kaliums bei — 5° mit der entsprechenden Menge Salzsäure, so erhält man einen dunkelroten voluminösen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert wurde.

Analyse:

I. 0,0927 g gaben 13,6 ccm feuchten N von 20° bei 757 mm Quecksilber.

II. 0,1803 g gaben 0,0547 g H_2O und 0,2435 g CO_2.

Gefunden	für	Berechnet
N 16,70%	$C_8H_9N_3O_7$	16,25%
H 3,40%		3,51%
C 36,84%		37,03%

Der Körper ist in Wasser, Äther und Benzol wenig, in Alkohol ziemlich löslich. In Alkalien löst er sich mit tief-

violetter Farbe auf. Er ist, wie seine Salze, explosiv, eine Eigenschaft, welche das Trinitrotoluol nicht besitzt.

In trockenem Zustand ist der Körper sehr beständig. Etwa drei Wochen im Exsiccator aufbewahrt, zeigte er nur eine ganz geringe Zersetzung in Trinitrotoluol und Methylalkohol; denn ein Auszug des Körpers mit Benzol hinterliess nach dem Verdunsten nur Spuren von Trinitrotoluol.

In konzentrierter Schwefelsäure jedoch zerfällt er in Trinitrotoluol und Methylalkohol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt er sich unter Bildung von salpetriger Säure. Aus Eisessig, in dem er sich leicht löst, scheidet er sich unverändert wieder aus. Die Chloride des Phosphors verändern ihn nicht, wohl aber Acetylchlorid, das mit ihm ein unten näher beschriebenes Acetylderivat liefert.

Folgende Molekulargewichtsbestimmungen mittelst der Gefrierpunktserniedrigung von Eisessig zeigte, dass der Körper monomolekular ist.

Molekulargewichtsbestimmung:

g. Substanz in 22,78 g Eisessig	Δ	$C_8 H_9 N_3 O_7$ M. gef.	M. ber.
I. 0,6224 g	0,400 . . .	266	259
II. 0,9326 g	0,603 . . .	264	

Leitfähigkeitsbestimmung.

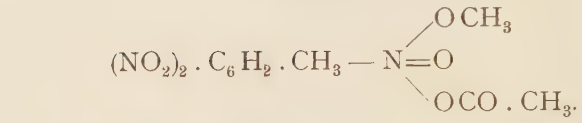
Wegen der geringen Löslichkeit des Körpers in Wasser konnte nur eine Verdünnung $v = 1024$ hergestellt werden.

Der für die molekulare Leitfähigkeit erhaltene Wert dieser vollständig nitritfreien roten Lösung bei 25^0 ist folgender:

v	μ
1024	15

Es liegt, wie man hieraus ersieht, in der Nitroestersäure nur eine schwache Säure vor, was ja auch die Werte der Leitfähigkeit ihres Kaliumsalzes schon erkennen lassen. Dass die Säure aber doch bedeutend stärker als Kohlensäure ist, beweist der Umstand, dass überschüssige Kohlensäure die Salze derselben nicht zu zerlegen vermag.

Acetylderivat.



Die Nitroestersäure löste sich in Acetylchlorid schon in der Kälte unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung auf. Aus dieser Lösung erhielt man beim Verdunsten oder Fällen mit Wasser einen gelben Körper, der, in Eisessig gelöst und mit Wasser wieder gefällt und gewaschen, obige Zusammensetzung zeigte.

Analyse:

I. 0,0949 g gaben 11,9 ccm feuchten N bei 18,5° und 750 mm Quecksilber.

II. 0,0920 g gaben 0,0281 g H_2O und 0,1342 g CO_2.

Gefunden:	für	Berechnet:
N 14,27 %	$C_{10}H_{11}N_3O_8$	13,98 %
C 39,61 %		39,84 %
H 3,50 %		3,76 %

Das Acetylderivat löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe auf; versetzt man diese Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt ein starker Geruch nach Essigsäure auf. Es ist löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; ferner ist es schwach explosiv, besitzt aber keinen scharfen Explosionspunkt.

Trinitrobenzolmethylat = Dinitrobenzol-Nitromethylestersäure

lässt sich nicht in festem Zustande erhalten. Versetzt man eine methylalkoholische Lösung von dinitrobenzolnitromethylestersaurem Kalium mit der entsprechenden Menge Salzsäure, so bleibt zwar die rote Farbe der Lösung bestehen, sicherlich ein Zeichen, dass auch hier zuerst die freie Nitroestersäure vorhanden ist, aber es entsteht keine Fällung. Dunstet man

aber die Lösung ab, so bleiben nur durchsichtige, vollständig ungefärbte Krystalle von Trinitrobenzol zurück.

Das Methylat der Trinitrobenzoesäure = Dinitrobenzoe-Nitromethylestersäure

ist ebenfalls unbeständig und nur in Lösung zu erhalten. Die aus dem von Lobry de Bruyn beschriebenen Salz $[(NO_2)_3 . C_6 H_2 . CO O K . K O CH_3]_2, CH_3 . OH$ durch die molekulare Menge Salzsäure erhaltene, vollständig nitritfreie, methylalkoholische Lösung ist besonders intensiv dunkelrot gefärbt. Die Farbe ist sogar beim Kochen und bei Anwesenheit überschüssiger Säure beständig, allein beim Verdunsten der Lösung bleibt nur freie Trinitrobenzoesäure zurück.

Verhalten des Trinitroxylols.

Das Salz, welches aus Trinitroxylol und Kaliummethylat in methylalkoholischer Lösung entsteht, ist tief grünschwarz gefärbt. Versetzt man jedoch eine alkoholische Lösung desselben mit der berechneten Menge Salzsäure, so entfärbt sie sich vollständig und scheidet auf Zusatz von Wasser oder beim Verdunsten unverändertes Trinitroxylol aus. Hier ist also die dem farbigen Salz zu Grunde liegende farbige Nitroestersäure in freiem Zustand äusserst unbeständig.

2. Salzbildung in wässeriger Lösung.

Nitrosaure Salze.

Trinitrobenzol, Trinitrotoluol und Trinitrobenzoesäure lösen sich in wässerigen Alkalien, wie bereits bekannt ist, mit tiefroter Farbe, ganz ähnlich wie in Alkali-Alkoholaten. Die zweifellos gebildeten nitrosauren Alkalisalze konnten aber nicht isoliert werden; wie denn überhaupt die Salzbildung der Trinitrokörper mit Ausnahme der Trinitrobenzoesäure in wässriger Alkalilösung nur ganz unvollständig ist. Dies geht aus den folgenden Leitfähigkeitsversuchen hervor, die aber wenigstens zeigen, dass doch solche Salze und sogar freie Säuren in wässeriger Lösung existieren.

Leitfähigkeit von Trinitrokörpern + Natronlauge.

Die für die Versuche benutzte Natronlauge hatte bei 0^0 die molekulare Leitfähigkeit $\mu_{32} = 124{,}8$, während Davidson gefunden hatte $\mu_{32} = 125$.

Mit dieser Natronlauge wurden überschüssige Mengen der frisch gefällten, reinen Trinitrokörper etwa sechs Stunden zusammengeschüttelt und die roten Lösungen in dem Schüttelgefäss auf 0^0 abgekühlt. Nach dem Absitzen der ungelösten Nitrokörper wurde dann mit einem Teil der Lösung die Messung vorgenommen.

Trinitrobenzol + $\frac{1}{32}$ Natronlauge.

Die Leitfähigkeit der $\frac{1}{32}$ Natronlauge bei 0^0 war von $\mu_{32} = 124{,}8$ zurückgegangen auf $\mu_{32} = 121$.

Trinitrotoluol + $\frac{1}{32}$ Natronlauge.

Die Leitfähigkeit der $\frac{1}{32}$ Natronlauge bei 0^0 war von $\mu_{32} = 124{,}8$ zurückgegangen auf $\mu_{32} = 113{,}5$.

Man kann also thatsächlich eine Salzbildung konstatieren, freilich entsprechend dem geringen Rückgang der Leitfähigkeit nur in sehr geringem Umfang. Dies erklärt sich z. Th. dadurch, dass sich die betreffenden Nitroderivate in der wässrigen Natronlauge nur äusserst schwer und unvollständig lösen. Erwärmen oder längeres Schütteln war nicht angebracht, weil hierbei das Salz unter Nitritbildung zersetzt wird. Obige Lösungen waren jedoch vollständig nitritfrei.

Bei einem Versuche, eine benzolische Lösung von Trinitrotoluol mit Natronlauge auszuschütteln und so eine weitgehendere Salzbildung zu erzielen, stiess ich auf die interessante Thatsache, dass das Trinitrotoluol aus obiger Lösung nicht auszuschütteln war und die Natronlauge fast ungefärbt blieb; dagegen blieb obige rote Lösung Trinitrotoluol + Natronlauge beim Schütteln mit Benzol unverändert. Ähnlich verhielten sich Lösungen in Äther und Chloroform, jedoch war hier eine geringe Färbung der Natronlauge zu beobachten. Bei einem analogen Versuche mit Ligroin kam die Färbung der Natronlauge an Intensität fast der gleich, welche beim Schütteln von festem Trinitrotoluol mit Natronlauge auftrat.

Günstiger als beim Trinitrobenzol und Trinitrotoluol liegen die Verhältnisse der Salzbildung bei der Trinitrobenzoesäure, wohl weil sie schon an sich alkalilöslich ist.

$\frac{1}{32}$ Mol. Trinitrobenzoesäure wurde mit 100 ccm einer $\frac{1}{16}$ Natronlauge versetzt, also $\frac{1}{32}$ Lösung des Dinatriumsalzes hergestellt. Hierbei blieb bis zum Zusatz der ersten 50 ccm Natron die Lösung unter Bildung von normalem trinitrobenzoesaurem Natron farblos, bei weiterem Zusatz aber trat die charakteristische Rotfärbung ein. Diese Lösung war auch hier vollständig nitritfrei, sie enthält:

Dinitrobenzoe · · nitrosaures Natron.

Dies ergiebt sich zunächst aus folgendem Leitfähigkeitsversuch bei 25°.

$$\mu_{32}\,[C_6H_2\,.\,(NO_2)_3\,.\,CO\,O\,Na + Na\,OH) = 220.$$

Wäre in dieser Lösung ein blosses Gemisch

$C_6H_2\,.\,(NO_2)_3\,C\,O\,O\,Na + Na\,O\,H$ enthalten, so würde sich additiv berechnen:

$$\begin{aligned} &\mu_{32}\,[C_6H_2\,.\,(NO_2)_3\,.\,C\,O\,O\,Na = 71{,}4 \\ &\mu_{32} \quad Na\,OH \quad = 211{,}0 \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad 282{,}4 \end{aligned}$$

Beobachtet wurde aber ein um 62 Einheiten höherer Wert.

Dieser Rückgang ist natürlich ein Zeichen für weitgehende Salzbildung. In der That liegt der Wert der molekularen Leitfähigkeit des Dinatriumsalzes = 220 ziemlich nahe denen anderer Natriumsalze, deren Leitfähigkeit bis zu 190 steigen kann.

Ein weiterer Beweis, dass hier thatsächlich Salze vorliegen, liefert der Umstand, dass die obige Lösung mit Metallsalzen tiefgefärbte Niederschläge liefert; so mit Calciumchlorid einen hellroten, mit Bariumchlorid einen dunkelroten, mit Bleiacetat einen rotvioletten und mit Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag.

Man kann ferner auch direkt aus der Trinitrobenzoesäure und den wässrigen Erdalkalien, namentlich mit Barythydrat diese farbigen Salze als Niederschläge erhalten.

Dinitrobenzoe — nitrosaures Barium.

$(NO_2)_2 . C_6 H_2 . COOba . NO_3 Ba.$

Löst man 1 Mol. Trinitrobenzoesäure in einer wässerigen Lösung von einem halben Molekül Barythydrat auf, so erhält man eine farblose Lösung von normalem trinitrobenzoesaurem Barium. Fügt man weiter eine Lösung von einem Molekül Barythydrat hinzu, so fällt ein dunkelrotbrauner Niederschlag aus. Abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Schwefelsäure-Kali-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, erwies er sich als wasserfreies Salz von obiger Zusammensetzung.

Analyse.

I. 0,4209 g Substanz gab 0,3138 g $BaSO_4$
II. 0,2331 g „ „ 0,1694 g $BaSO_4$

Gefunden	für	Berechnet
I. 43,6 % Ba	$C_7 H_3 N_3 O_9 Ba_{\frac{3}{2}}$	43,3 % Ba
II. 42,8 % Ba		

Das Salz löst sich in Wasser nur äusserst schwer, erteilt demselben aber dennoch eine intensiv rote Farbe, ist also von ähnlicher Farbenintensität, wie das in wässriger Lösung erhaltene Natriumsalz der Trinitrobenzoesäure. Ferner ist das Salz, genau wie die Alkoholate, sehr explosiv, so dass es, in trockenem Zustand mit einem Glasspatel gerieben, schon heftig verpufft.

Die den rotgefärbten Salzlösungen und Salzen zugehörigen freien Nitrosäuren $C_6 X_3 . (NO_2)_2 — N = O$ (OH) gehen leicht in ihr Anhydrid, d. i. in den ursprünglichen indifferenten Nitrokörper über und lassen sich nur in geringem Masse nachweisen.

Versetzt man die roten Natronsalzlösungen des Trinitrobenzols, Trinitrotoluols und der Trinitrobenzoesäure mit der entsprechenden Menge Salzsäure, so bleiben die Lösungen gelb bis rotgelb, ein Zeichen, dass ein den roten Salzen entsprechendes saures Molekül in der Lösung noch existiert. Es wurde

versucht, dasselbe durch Leitfähigkeitsbestimmungen nachzuweisen, wie folgende Versuche zeigen:

Eine $\frac{1}{32}$ Lösung von [Trinitrobenzol + Natronhydrat] und solche von [Trinitrotoluol + Natronhydrat] wurde mit der entsprechenden Menge $\frac{1}{32}$ Salzsäure bei 0° auf die Hälfte verdünnt. Man erhielt auf diese Weise $\frac{1}{64}$ [Natriumchlorid + Nitrokörper]. Da die freien Nitrokörper, das Trinitrobenzol und Trinitrotoluol, nicht leiten, haben diese keinen Einfluss auf den Leitfähigkeitswert der Kochsalzlösung. Leitet die Lösung also besser, als Na Cl bei v_{64}, so muss man diesen Überschuss den sauren, farbigen Hydraten $R . N \begin{matrix} \diagup OH \\ = O \\ \diagdown OH \end{matrix}$ zuschreiben.

Beim Trinitrobenzol war nur eine sehr geringe Erhöhung des Leitfähigkeitswertes der $\frac{1}{64}$ Chlornatriumlösung zu konstatieren; denn die nach obiger Angabe erhaltene Flüssigkeit ergab $\mu_{64} = 60{,}0$, was dem Wert für Chlornatrium = 59,1 sehr nahe kommt. Beim Trinitrotoluol war die Differenz schon erheblicher, denn die analog bereitete Lösung ergab $\mu_{64} = 66{,}0$, also einen Überschuss von 7 Einheiten über den Chlornatriumwert, der also auf die Existenz der leitenden Nitrosäure zurückzuführen ist, zumal keine salpetrige Säure nachzuweisen war.

Das System

$$[C_6 H_2 . (NO_2)_3 . COONa + Na O H + H Cl]$$

und auch $\left[C_6 H_2 . (NO_2)_3 . COO \frac{Ba}{2} . BaO + H_2 SO_4\right]$

ist fast farblos, so dass eine analoge Bestimmung, wie oben, nicht ausgeführt zu werden brauchte.

Die roten Salze der Nitrosäuren werden in wässriger Lösung durch Kohlensäure äusserst leicht entfärbt, also zersetzt. Es könnte danach scheinen, als ob sie äusserst schwache Säuren vorstellen. Dem widerspricht aber die nicht unerhebliche Leitfähigkeit der „Dinitrotoluol-Nitrosäure", wonach die Nitrosäuren nicht als sehr schwach erscheinen. Die Verdrängung derselben aus ihren Salzen durch Kohlensäure wird also hier ganz analog, wie beim Phenylisonitromethan zu erklären sein; wie sich Phenylisonitromethan durch Isomerisation in indifferentes Phenylnitromethan aus dem ursprünglichen Gleichgewichte

entfernt, wird sich die zuerst nur in geringer Menge aus dem Salze durch Kohlensäure freigemachte Nitrosäure durch Anhydrisierung zum echten indifferenten Nitrokörper dem System entziehen, dadurch aber neugebildet und so schliesslich vollständig als Nitrokörper ausgefällt werden. Die Salze der Nitroestersäuren, welche bedeutend weniger oder gar keine Neigung zeigen, unter Austritt von Alkohol die Nitrokörper zu regenerieren, werden dementsprechend durch Kohlensäure nicht oder wenigstens nicht vollständig zersetzt.

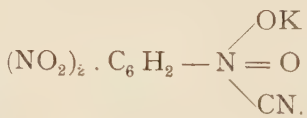
In nicht dissociierenden Lösungsmitteln, wie Äther und Benzol, zeigen die Trinitrobenzole keine Neigung zur Salzbildung.

Bringt man z. B. Trinitrotoluol in ätherischer Lösung mit Natrium oder trockenem Ammoniak zusammen, so tritt weder Wasserstoffentwickelung, noch die charakteristische Farbenerscheinung auf. Fügt man dem Äther aber etwas Alkohol hinzu, so entstehen sofort die tiefroten Lösungen der Salze.

3. Salzbildung der Trinitrobenzolderivate mit Cyankalium.

Wie äusserst reaktionsfähig die Nitrogruppen dieser Derivate sind, beweist der Umstand, dass sie auch mit Cyankalium unter Bildung von dunkelrot gefärbten, den Alkoholaten analog zusammengesetzten Cyankaliumderivaten reagieren. Genauer untersucht habe ich nur die Produkte aus Trinitrobenzol.

Trinitrobenzolcyankalium.



entsteht durch Einwirkung einer konzentrierten wässrigen Cyankaliumlösung auf eine alkoholische Lösung der gleichmolekularen Menge Trinitrobenzol bei — 5° und fällt dabei als tiefvioletter, krystallinischer Niederschlag aus, der mit Alkohol und Äther gewaschen wurde.

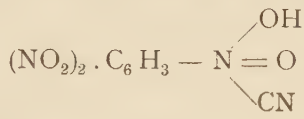
Analyse:

0,2860 g des Salzes gaben 0,0870 g K_2SO_4:

Gefunden	für	berechnet
13,98 % K	$C_7H_5N_4O_6K$	14,06 % K.

Das Salz ist ziemlich löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther und verpufft auf dem Platinblech erhitzt gleich den Alkoholaten äusserst heftig. Kohlensäure zersetzt die wässrige Lösung des Salzes nicht, Mineralsäuren fällen dagegen die freie.

Trinitrobenzol-Cyanwasserstoffsäure.



Man versetzt die wässrige Lösung des Kaliumsalzes unter Kühlung mit der berechneten Menge Salzsäure. Die sofort ausfallende rote voluminöse Masse lässt sich durch Umkrystallisieren aus Äther oder Benzol in roten Nadeln erhalten.

Analyse:

I. 0,1161 g gaben 24,0 ccm feuchten N bei 16° und 757 mm Quecksilber.

II. 0,1235 g gaben 0,0199 g H_2O und 0,1576 g CO_2.

	Gefunden	für	berechnet
N	24,01 %	$C_6H_3(NO)_3.HCN$	23,38 %
C	34,80 %		34,97 %
H	1,80 %		1,69 %

Trinitrobenzol-Cyanwasserstoffsäure schmilzt unter Zersetzung bei 175°, ist in Alkohol, Äther, Benzol wenig, in Wasser nicht, in Alkalien aber augenblicklich mit violetter Farbe löslich. Die Säure wird jedoch durch überschüssiges Alkali, sowie Säuren unter Bildung von salpetriger Säure angegriffen. Von Eisessig wird sie mit roter Farbe gelöst und durch Wasser wieder unverändert gefällt. Gegen Acetylchlorid und Phosphorchloride ist sie indifferent.

II.

Beiträge zur Chemie des Quecksilbers.

Allgemeiner Teil.

Im periodischen System der Elemente finden wir das Quecksilber als letztes Glied in der Reihe des Magnesiums, Zinks und Cadmiums. Diesen Metallen gegenüber nimmt das Quecksilber eine sehr bemerkenswerte Sonderstellung ein und zeigt nur in beschränktem Masse analoge Eigenschaften.

Ähnlich einigen Metallen, wie Kupfer, hat das Quecksilber bekanntlich die Fähigkeit, Verbindungen von der Form $Me X_2$ und $Me X$ [1]) zu bilden. Auf Grund dieser Eigenschaft hat man das Quecksilber in seiner einwertigen Form mit dem Silber und Kupfer, in seiner zweiwertigen Form dagegen mit dem Magnesium, Zink und Cadmium verglichen. So bildet das einwertige Quecksilber, wie Silber und Kupfer, farblose, sich leicht durch Licht verändernde, schwerlösliche Halogenverbindungen, deren Löslichkeitsreihe mit der des Silbers und Kupfers übereinstimmt. Das zweiwertige Quecksilber zeigt in einigen Salzen Isomorphismus mit den analogen Salzen der Magnesiumgruppe und bildet wie sie isomorphe Doppelsalze, von denen als sehr charakteristisch für die zweiwertigen, sogenannten Vitriolmetalle die Doppelsulfate von der Formel $Me^{II} SO_4 . Me^{I}_2 SO_4 . 6H_2O$ erwähnt werden mögen.

Alle diese Analogien beschränken sich aber zum grössten Teil nur auf rein äussere Eigenschaften. Die geringe Basizität des Quecksilbers und die vielleicht dadurch bedingte, ausserordentlich grosse Abneigung dieses Metalles, in den Ionenzustand überzugehen, verleiht seinen Salzen Eigenschaften, die man bei denjenigen anderer Metalle gar nicht oder nur in ganz ge-

[1]) Nach neueren Untersuchungen ist es wahrscheinlich geworden, dass die Mercuroverbindungen die doppelte Formel und folgende Konstitution: $Hg . Hg X_2$ besitzen, wodurch auch ihre leichte Spaltung in Quecksilber und Quecksilberoxydsalz erklärt wird.

ringem Masse wiederfindet und bedingt Verbindungen, denen man mehr die Eigenschaften von Wasserstoffverbindungen, als von Metallverbindungen zuschreiben kann. Derartige Verhältnisse findet man vornehmlich bei dem zweiwertigen Quecksilber. Aber auch das einwertige Quecksilber besteht einen Vergleich mit dem Silber etc. keineswegs, wie man ihn etwa beim einwertigen Thallium vermöge seiner stark elektropositiven Eigenschaften führen kann; denn auch die Mercurosalze sind, wie einige vorläufige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ergeben haben, deutlich hydrolytisch gespalten und zeigen damit ein ganz anderes Verhalten, wie die analogen Salze des Silbers und Thalliums.

Im folgenden seien in Kürze die speziellen Eigentümlichkeiten der Verbindungen und Salze des zweiwertigen Quecksilbers zusammengestellt.

1. Bemerkenswert ist schon die hervorragende Löslichkeit der meisten Quecksilberverbindungen in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol und Äther, welche von den anderen Metallen der Magnesiumgruppe nur in geringem Masse geteilt wird.

2. Infolge der geringen Dissociation mancher Quecksilbersalze und der Fähigkeit des Quecksilbers, sehr leicht äusserst beständige, komplexe Jonen zu bilden, treten bei diesem Metall eine grosse Anzahl von anormalen Reaktionen auf, welche vornehmlich für die analytische Chemie interessant sind. So bleibt beim Quecksilbercyanid und einigen komplexen Verbindungen von der Formel $Me_2^I Hg X_4$, z. B. $K_2 Hg I_4$, selbst bei energisch eingreifenden Reaktionen die Jonenreaktion des Quecksilbers aus.

Auch das Gesetz der Thermoneutralität zeigt sich bei den Quecksilbersalzen nicht immer erfüllt. Bringt man dissociierte Quecksilbersalze mit Halogensalzen zusammen, so tritt eine erhebliche Wärmewirkung auf infolge der Bildung des elektrisch fast indifferenten Quecksilberhalogens.

3. Die Neigung des Quecksilbers, mit grösster Leichtigkeit Quecksilber-Kohlenstoff- oder Quecksilber-Stickstoffverbindungen zu bilden, ist eine weitere für dieses Metall charakteristische Eigenschaft.

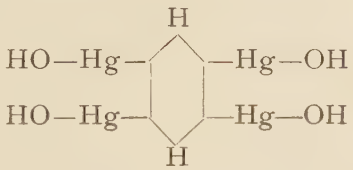
Genannte Verbindungen, über welche Pesci[1]) und Hofmann[2]) die grundlegenden Untersuchungen angestellt haben, sind im Gegensatz zu anderen metallorganischen Verbindungen äusserst beständig.

Das Quecksilber verliert in ihnen seine Metallnatur fast ganz und hat, besonders an Kohlenstoff gebunden, eine auffallende Ähnlichkeit mit an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff, wie auch ein von mir gefundenes, sehr interessantes Beispiel beim Quecksilbernitroform zeigt. Als charakteristisches Beispiel für solche Verbindungen sei das von Pesci dargestellte und untersuchte Quecksilber-Dimethylanilin von der Konstitution:

$$Hg\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases}$$

erwähnt, aus welchem das Quecksilber nur durch sehr energische Mittel, wie Alkalisulfide und Salzsäure, abgespalten werden kann.

Neuerdings gelang es Pesci, auch mehrere Quecksilberatome in den Benzolkern einzuführen und z. B. eine Verbindung von der Konstitution:



darzustellen.

4. Bei keinem anderen Metall ist ferner eine so grosse Abhängigkeit der Ionenbildung von der Natur des Anions beobachtet worden, als beim Quecksilber. Durch Untersuchung weniger anorganischer Sauerstoffsalze des Quecksilbers ist die Erkenntnis gewonnen, dass nur das an Sauerstoff gebundene Quecksilber Neigung zur elektrolytischen Dissociation zeigt, während Salze von Nichtsauerstoffsäuren keine oder nur sehr geringe Neigung dazu besitzen. Die oben erwähnte Ausnahme der Quecksilbersalze vom Gesetz der Thermoneutralität findet hierdurch seine Erklärung.

Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Dr. H. Ley in der Absicht, die Natur der in letzter Zeit sehr interessant

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 208; **17**, 276.

2) Berl. Ber. **31**, 1904, 2212.

gewordenen Quecksilberverbindungen näher zu erforschen, die molekulare Leitfähigkeit einer Anzahl von Salzen und Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers untersucht. Ich richtete meine Aufmerksamkeit bei den Sauerstoffsalzen vornehmlich auf diejenigen der organischen Säuren, da eine grosse Anzahl derselben in Wasser ohne sichtbare Zersetzung löslich ist, während anorganische Salze, wie Mercurinitrat und Mercurisulfat, bekanntlich durch viel Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt werden und nur bei Überschuss der betreffenden Säure zur Untersuchung geeignet sind.

Als Methode zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit bediente ich mich derjenigen von Kohlrausch mit der nach Ostwald üblichen Modifizierung. Die molekulare Leitfähigkeit ist in reciproken Siemenseinheiten ausgedrückt.

Experimenteller Teil.

I. Quecksilbersalze der Nichtsauerstoffsäuren.

Von diesen sind wohl die wichtigsten das Quecksilberchlorid, -bromid und das Quecksilbercyanid. Die Bestimmungen ergaben folgende Werte für die molekulare Leitfähigkeit[1]).

Quecksilberchlorid.

v	μ 25,0°
32	2,18
64	3,32
128	5,10.

Quecksilberbromid.

Eine wässrige Lösung desselben ist leider nur von der Verdünnung 128 erhältlich, aber das gewonnene Resultat genügt vollständig, die Grössenordnung des Quecksilberbromids festzustellen.

v	μ 25,0°
128	1,3.

Quecksilbercyanid

erhöht die Leitfähigkeit des Wassers, die bei diesen Versuchen $1{,}3 \times (10^{-10})$ betrug, nur sehr unbedeutend, wie aus folgendem Resultat ersichtlich ist.

v	μ 25,0°
32	0,18.

1) Die Leitfähigkeit des Wassers ca. $1{,}3 \times (10^{-10})$ ist hier, wie bei allen folgenden Werten nicht abgezogen.

Stellt man die Leitfähigkeiten dieser Salze tabellarisch zusammen, so ist der Sprung

v	μ . $HgCl_2$	μ . $HgBr_2$	μ . $Hg(CN)_2$
32	2,18	—	0,18
64	3,32	—	—
128	5,10	1,3	—

vom Chlorid zum Cyanid interessant, der sich mit dem chemischen Verhalten der Salze vollständig deckt. Quecksilbercyanid reagiert neutral und giebt mit Natronlauge und Jodkalium keine Jonenreaktionen des Quecksilbers, während beim Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid solche eintreten. Ferner zeigen Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid noch eine schwache Hydrolyse[1]), und es ist wahrscheinlich, dass die Leitfähigkeit zum grössten Teil durch die hydrolytisch abgespaltene Säure bedingt ist.

II. Quecksilberamide.

Obwohl nicht zu den eigentlichen Quecksilbersalzen gehörend, untersuchte ich im Anschluss an das Cyanid zwei der äusserst charakteristischen Quecksilberverbindungen von Säureamiden, nämlich

$$\frac{Hg}{2}.NHCO.CH_3 \text{ und } \frac{Hg}{2}.N\begin{matrix}CO-CH_2\\ \quad\quad |\\ CO-CH_2\end{matrix}$$

Quecksilberacetamid Quecksilbersuccinimid,

als Repräsentanten von sekundären und tertiären Quecksilbersäureamiden.

Quecksilberacetamid

zeigt trotz seiner äusserst geringen molekularen Leitfähigkeit:

v	μ $25{,}0^0$
32	0,33

deutlich alkalische Reaktion und lässt sich, wie folgender Versuch zeigt, mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange

1) Vergl. H. Ley, Berl. Ber. **30**; 2192.

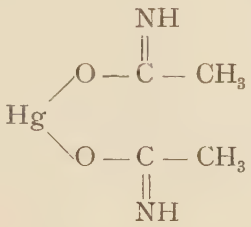
als Indikator scharf titrieren: 10 ccm $\frac{1}{32}$ Quecksilberacetamid-lösung (äquivalent) gebrauchten bis zur Rotfärbung:

I. 10,0 ccm $\frac{1}{32}$ HCl

II. 10,05 ccm $\frac{1}{32}$ HCl, nach Berechnung: 10,0 ccm $\frac{1}{32}$ HCl.

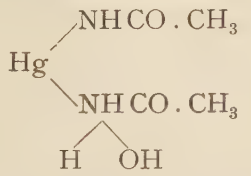
Mit Natronlauge giebt das Quecksilberacetamid die Jonenreaktion des Quecksilbers nicht, mit Jodkalium scheidet die wässrige Lösung erst allmählich Quecksilberjodid aus.

Eine Formel



nach welcher im Quecksilberacetamid Quecksilber-Sauerstoffbindung vorhanden wäre, ist nach den bei den Quecksilbersauerstoffsalzen gemachten Erfahrungen ausgeschlossen; denn in diesem Falle würde der Wert der Leitfähigkeit wohl bedeutend höher liegen und die Verbindung die Jonenreaktion des Quecksilbers geben.

Wird demzufolge die Konstitution des Quecksilberacetamids durch die Formel $Hg \begin{matrix} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ ausgedrückt, so ist, entsprechend der basischen Natur des Körpers, in der wässrigen Lösung die Existenz einer schwachen Base z. B.



wahrscheinlich, welche wie NH_4OH mit grösster Leichtigkeit in ihr Anhydrid überzugehen bestrebt ist. Die Verbindung charakterisiert sich als Base weiter durch die Existenz eines Dijodids: $Hg(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2 I_2$, welches zuerst von Tafel[1]) dargestellt wurde und höchstwahrscheinlich die beiden Jodatome am Stickstoff gebunden enthält.

1) Berl. Ber. **23**; 1553.

Die in wässriger Lösung anzunehmende, äusserst schwache Base scheint gegen Hydroxyljonen beständig, Wasserstoffjonen gegenüber jedoch äusserst unbeständig zu sein. Es wurde dies durch die Messung der Leitfähigkeit eines äquivalenten Gemisches von Salzsäure und Quecksilberacetamid ermittelt. War in der wässrigen Lösung das Chlorhydrat einer Base etwa:

$$\begin{array}{l} Hg\,.\,NH\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ \quad\;\; 2 \quad\;\; \diagup \quad \diagdown \\ \quad\;\; H \quad\;\; Cl \end{array}$$

vorhanden, so musste die Leitfähigkeit eine den Ammoniumchloriden entprechende Grösse aufweisen, andererseits musste bei einer Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} Hg\,.\,NH\,.\,CO\,.\,CH_3 = \underline{Hg}\,Cl + NH_2\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ \quad 2 \quad \diagup \quad \diagdown \qquad\qquad\qquad\quad 2 \\ \quad\;\; H \quad\;\; Cl \end{array}$$

die Leitfähigkeit des Gemisches bei der geringen Leitfähigkeit des Acetamids auf den Wert des Quecksilberchlorids sinken. Der Versuch entschied, dass die Zersetzung fast vollständig im Sinne der obigen Gleichung verläuft.

Ich fand:

für $Hg(NH\,.\,CO\,.\,CH_3)_2$ bei $v = 32$, $\mu\ 25{,}0^0 = 0{,}33$
„ HCl „ $v = 16$, $\mu\ 25{,}0^0 = 363{,}0$
Das Gemisch beider ergab $v = 64$, $\mu\ 25{,}0^0 = 5{,}20$,
während früher für $HgCl_2$ $v = 64$, $\mu\ 25{,}0^0 = 3{,}32$
gefunden wurde.

Danach verhält sich die Quecksilberacetamidbase scheinbar verschieden von den von Pesci[1]) untersuchten Quecksilberbasen:

$$\text{z. B.} \left[\begin{array}{l} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N \end{array}\!\!>\!Hg\right]\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \text{ und } \left[\begin{array}{l} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{array}\!\!>\!Hg\right]\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array},$$

für deren Salze Pesci die Formeln:

$$\left[\begin{array}{l} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N \end{array}\!\!>\!Hg\right] SO_4\,.\,6H_2O \text{ und } \left[\begin{array}{l} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{array}\!\!>\!Hg\right] SO_4$$

annimmt, wodurch diese Verbindungen als wirkliche Salze von Quecksilberammoniumbasen charakterisiert werden. Es ist aber

[1]) Gazz. Chim. XXVII; 1. XXV. 1.

nicht ausgeschlossen, dass diese von Pesci untersuchten Salze auch nur Doppelsalze

z. B. $HgSO_4(2C_5H_{11}N)6H_2O$ etc. sind,

d. h. dass die Salze in wässriger Lösung in ähnlicher Weise wie die des Quecksilberacetamids zerfallen. Die Frage kann nur durch Versuche, wie ich sie beim Quecksilberacetamid angestellt habe, gelöst werden.

Quecksilbersuccinimid

erhält man nach Dessaignes[1]) durch Auflösen der berechneten Menge von Quecksilberoxyd in konzentrierter Lösung von Bernsteinsäureimid. Das Salz wird durch Umkrystallisieren aus Wasser in schönen, hellen, glänzenden Blättchen gewonnen.

Analyse:

0,6237 g des Körpers ergaben 0,3661 g HgS.

Gefunden	für	berechnet
50,53 % Hg	$HgNC_4O_2.H_4$	50,60 % Hg.
	2	

Die molekulare Leitfähigkeit des Quecksilbersuccinimids ergab

für	v	μ 25,0°
	32	0,10.

Trotz dieses sehr geringen Wertes, der analog dem Verhalten der sekundären und tertiären Amine geringer ist, als bei dem Quecksilberacetamid, reagiert Quecksilbersuccinimid deutlich alkalisch, lässt sich aber nicht, wie das Quecksilberacetamid, mit Säuren titrieren, denn der Umschlag des Indikators tritt sehr unscharf und weit eher auf, als die berechnete Menge Säure zugesetzt ist. Mit Natronlauge fällt kein Quecksilberoxyd, dagegen mit Jodkalium rotes Quecksilberjodid aus. Analog den beim Quecksilberacetamid angestellten Erwägungen und Versuchen ergab die Messung eines äquivalenten Gemisches von Salzsäure und Quecksilbersuccinimid folgende Resultate:

für $Hg(NO_2C_4H_4)_2$	$v = 32$, μ 25,0° =	0,10
„ HCl	$v = 16$, μ 25,0° =	363,0
Das Gemisch beider	$v = 64$, μ 25,0° =	35,7.

[1]) Ann. d. Chem. 82; 234.

Hier ist also die Leitfähigkeit des Gemisches bedeutend höher, als bei dem analogen Gemisch Quecksilberacetamid + Salzsäure; es hat also die Salzsäure die Base nicht vollständig in Succinimid und Quecksilberchlorid zerlegt.

Im Anschluss an die zuletzt behandelten Quecksilbersäureamide möge die von mir ebenfalls untersuchte Quecksilberverbindung einer Amidosäure, das Quecksilberglykokoll, erwähnt werden, da sie ein den Quecksilbersäureamiden sehr analoges Verhalten zeigt.

Quecksilberglykokoll [1])

wurde durch Auflösen der berechneten Menge Quecksilberoxyd in einer erwärmten, konzentrierten Lösung von Glykokoll und Stehenlassen derselben in feinen Nädelchen erhalten, die aus nicht zu heissem Wasser umkrystallisiert wurden:

Analyse:

0,6252 g Quecksilberglykokoll ergaben 0,3968 g Hg S.

Gefunden	für	berechnet
54,71 % Hg	$\frac{Hg\,C_4\,H_8\,N_2\,O_4}{2} + \frac{H_2O}{2}$	54,7 % Hg.

Die molekulare Leitfähigkeit des Quecksilberglykokolls ergab:

v	μ 25,0°
32	0,380.

Das Quecksilberglykokoll verhält sich genau wie das Quecksilberacetamid, dessen molekulare Leitfähigkeit, wie oben ersichtlich, fast dieselbe Grössenordnung besitzt. Es reagiert wie dieses deutlich alkalisch und lässt sich mit Salzsäure, wenn auch nicht ganz scharf, unter Anwendung von Methylorange als Indikator titrieren, wie folgender Versuch zeigt:

10 ccm $\frac{1}{32}$ äquiv. Quecksilberglykokollösung gebrauchten
I. 9,6 ccm $\frac{1}{32}$ HCl
II. 9,85 „ „ „ nach Berechnung 10 ccm $\frac{1}{32}$ HCl.

Die Lösung giebt mit Natronlauge die Ionenreaktion des Quecksilbers nicht, jedoch entsteht mit Jodkalium eine Fällung von Quecksilberjodid.

---

1) Ann. d. Chem. 82; 235.

Dem Glykokoll schreibt man wegen seines salzartigen Verhaltens, z. B. seiner Unlöslichkeit in Alkohol, die Konstitution eines inneren Salzes:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}CO \\ | \qquad\quad | \\ NH_3\text{—}O \end{array}$$

zu.

Aus dem Verhalten des Quecksilberglykokolls ersieht man, dass dasselbe sicherlich die gleiche Konstitution und somit die betainartige Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}CO \\ | \qquad\quad | \\ NH_2\text{—}O \\ \quad > Hg \\ NH_2\text{—}O \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \;.\; CO \end{array}$$

und nicht die einer Säure

$$Hg\Big\langle\begin{array}{l} NH\,.\,CH_2\,.\,CO_2H \\ NH\,.\,CH_2\,.\,CO_2H \end{array}$$

oder eines Sauerstoffsalzes:

$$\begin{array}{l} NH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\text{—}O \\ NH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\text{—}O \end{array}\Big\rangle Hg$$

besitzt.

Das Quecksilber, an Stickstoff gebunden, verleiht durch seinen Eintritt dem Glykokoll basische Eigenschaften, genau wie es diese beim Acetamid und Succinimid hervorruft.

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass die Bindung zwischen Quecksilber und Stickstoff eine nicht sehr beständige und verhältnismässig leicht, beispielsweise durch Jodkalium und Salzsäure, lösbare ist. Mit Rücksicht hierauf darf man in dem ungleich beständigeren Quecksilbercyanid, das selbst beim Kochen mit Kaliumjodid und Säuren keine Zersetzung erleidet, eine verschiedene, d. h. Quecksilber-Kohlenstoffbindung vermuten; wie weit dies berechtigt ist, soll noch durch andere Versuche erwiesen werden.

III. Quecksilbersalze der Sauerstoffsäuren.

Von den Salzen dieser Gattung wurden untersucht das Acetat, Propionat, Glykolat und Chloracetat, sowie als einziges anorganisches Salz, das Perchlorat.

Das Quecksilberoxydsalz der Ameisensäure konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit in das Oxydulsalz nicht untersucht werden. Interessant ist, dass die Beständigkeit der

Oxydsalze in der Reihe: Formiat, Acetat, Propionat mit dem Kohlenstoffgehalt der Säure wächst.

Quecksilberacetat.

v	μ 25,0°
32	5,38
64	8,10
128	12,46.

Das Quecksilberacetat zeigte immer einen sehr schwachen Oxydulgehalt, der auf keine Weise vermieden werden konnte. Dieser nimmt beim Erwärmen stark zu, und aus der Lösung scheiden sich bald glänzende, schwerlösliche Blättchen des Oxydulsalzes aus, das leicht Quecksilber abscheidet.

Quecksilberpropionat.

v	μ 25,0°
32	5,22
64	7,61
128	11,61.

Dies aus Quecksilberoxyd und Propionsäure erhaltene Salz, das aus Wasser in glänzenden Blättchen krystallisiert, ist oxydulfrei erhalten. Lässt man eine wässrige Lösung desselben längere Zeit stehen, so scheidet sich aus derselben Quecksilberoxyd ab, wohl infolge der stattfindenden Hydrolyse.

Quecksilberglykolat.

Die Darstellung des Salzes geschah durch Auflösen einer berechneten Menge Quecksilberoxyd in einer schwach erwärmten, konzentrierten wässrigen Lösung von Glykolsäure, aus welcher das Salz nach dem Erkalten in weissen, glänzenden Blättchen auskrystallisiert. Diese lassen sich aus Wasser umkrystallisieren und werden oxydulfrei erhalten.

Analyse:

0,3763 g des Salzes ergaben 0,2509 g HgS.

Gefunden	für	berechnet
57,48 % Hg	$\frac{Hg}{2}O.CO.CH_2.OH$	57,2 % Hg

Die Leitfähigkeitsbestimmung des Salzes ergab:

Quecksilberglykolat.

v	μ 25,0°
32	11,24
64	17,32
128	27,56
256	44,58
512	72,87
1024	116,10.

Quecksilberchloracetat.

Zur Darstellung des Salzes löst man Quecksilberoxyd in einer heissen, mässig konzentrierten, wässrigen Lösung der entsprechenden Menge Chloressigsäure auf und erhält nach dem Erkalten einen dichten Brei schöner, glänzender Krystallblättchen, welche sich aus heissem Wasser ohne jegliche Zersetzung umkrystallisieren lassen.

Analyse:

0,5527 g des Salzes ergaben 0,3322 g HgS.

Gefunden	für	berechnet
51,81 % Hg	$\frac{Hg}{2}O.CO.CH_2.Cl$	51,73 % Hg.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate

Quecksilberchloracetat.

v	μ 25,0°	μ 25,0°	μ 25,0°
16	18,61		
32	28,34		28,4
64	—	44,06	43,9
128	—	68,06	67,7
256	—	105,6	
512	—	164,6	
1024	—	247,4	

Das Salz ist in wässriger Lösung sehr beständig, denn die Leitfähigkeit einer solchen verändert sich nach Verlauf von drei Tagen nicht.

Es reagiert wie alle Sauerstoffsalze des Quecksilbers sauer und lässt sich mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titrieren, wobei das ausfallende Queck-

silberoxyd den Endpunkt der Titration nicht stört, wie folgende Versuche zeigen.

10 ccm $\frac{1}{32}$ äquivalent Quecksilberchloracetatlösung gebrauchten:

I. 10,01 ccm $\frac{1}{32}$ NaOH
II. 10,00 ccm $\frac{1}{32}$ NaOH, berechnet 10,00 ccm $\frac{1}{32}$ NaOH.

Molekulargewichtsbestimmung des Quecksilberchloracetats aus der Gefrierpunktserniedrigung:

	g-Substanz in 100 g Wasser	Δ	M. gef.	M. berech.
I.	1,2105	0.085	264	387
II.	0,6052	0,044	255	387.

Das Quecksilberchloracetat hat demnach ein einfaches Molekulargewicht. Der etwas zu kleine Wert weist auf eine stattfindende Dissociation hin.

Im Anschluss an das Quecksilberchloracetat sei ein von Schreiber[1]) beschriebenes Salz von der Zusammensetzung $HgC_2O_3H_3Cl$, durch langes Kochen von Quecksilberoxyd mit Chloressigsäure erhalten, erwähnt, das ich ebenfalls untersucht habe.

Dasselbe giebt, wie schon Schreiber mitteilt, keine Chlorreaktion und ist daher wohl als basisches Salz:

$Hg\begin{cases} OCO\,.\,CH_2\,Cl \\ OH \end{cases}$ anzusprechen. Schreiber giebt dem Salz die Konstitution $Hg\begin{cases} CO_2\,.\,CH_2\,.\,OH \\ Cl \end{cases}$ und fasst dasselbe als ein Doppelsalz auf, in welchem das Chlor des Quecksilberchlorids nicht nachweisbar ist. Meine Analyse ergab dasselbe Resultat, wie die von Schreiber.

Analyse:

0,4603 g des Salzes ergaben 0,3427 g HgS.

Gefunden	für	berechnet
64,2 % Hg	$HgC_2O_3H_3Cl$	64,4 % Hg

---

1) l. f. pr. Chem. 13, 437.

Leitfähigkeit:

$Hg.OH.CO_2.CH_2.Cl$

v	μ 25,0°
128	20,94
256	33,94
512	54,30
1024	84,30

Quecksilberperchlorat

wurde nach Dammer II. 2. S. 862 durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Überchlorsäure erhalten, aus welcher Lösung es im Schwefelsäureexsiccator in grossen, durchsichtigen Krystallen auskrystallisiert. Das Salz ist äusserst zerfliesslich und lässt sich nicht gut abwägen. Es wurde daher nach mehrmaligem Umkrystallisieren und gutem Abpressen mit Filtrierpapier in Wasser gelöst und der Gehalt der Lösung an Quecksilber bestimmt.

100 ccm der Lösung gaben 1,0153 g HgS gleich 1,7404 g $Hg(ClO_4)_2$, entsprechend einer Verdünnung von 22,9. Die Lösung wurde durch Zusatz von Wasser auf die Verdünnung 32 gebracht.

Die für die molekulare Leitfähigkeit erhaltenen Werte sind folgende:

Quecksilberperchlorat.

v	μ 25,0°
32	212,1
64	238,5
128	273.6
256	318,5
512	382,5
1024	465,3.

Hier ist die hydrolytische und elektrolytische Dissociation des Salzes, wie die Werte für die molekulare Leitfähigkeit zeigen, ausserordentlich gross Sie tritt auch in den Werten der folgenden Molekulargewichtsbestimmung scharf hervor.

Molekularbestimmung des Quecksilberperchlorats aus der Gefrierpunktserniedrigung:

	g-Substanz in 100 g Wasser	△	M. gef.	M. berech.
I.	1,7404	0,224	144	399
II.	1,2478	0,163	142	

Diskussion der Resultate.

Um eine bessere Übersicht zu ermöglichen, stelle ich die erhaltenen Resultate bei der Verdünnung $v = 32$ und $v = 64$ in folgender Tabelle zusammen, welche in den Kolumnen *a* die Leitfähigkeit der Quecksilbersauerstoffsalze, in den entsprechenden Kolumnen *b* die der zugehörigen Säuren enthält.

	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b	4 a	4 b	5 a	5 b
v	$(CH_3CH_2 . CO_2)_2Hg$	$CH_3 . CH_2 . CO_2H$	$(CH_3 . CO_2)_2Hg$	$CH_3 . CO_2H$	$(OH . CH_2 . CO_2)_2Hg$	$OH . CH_2 . CO_2H$	$(Cl . CH_2CO_2)_2Hg$	$Cl . CH_2 . CO_2H$	$Hg(ClO_4)_2$	$HClO_4$
32	5,22	7,4	5,4	8,7	11,2	24,8	28,3	72,4	212,1	374
64	7,6	10,4	8,1	12,1	17,3	34,4	44,1	96,8	238,5	379

Die bemerkenswerteste Thatsache ist, dass die Leitfähigkeit bei den entsprechenden Verdünnungen in der Reihe: Propionat, Acetat, Glykolat, Chloracetat und Perchlorat ansteigt, und dass sich die Leitfähigkeit der Quecksilbersauerstoffsalze in dieselbe Reihenfolge einordnet, wie diejenige der zugehörigen Säuren.

Ferner zeigt sich aus den gewonnenen Resultaten, dass bei jedem Salz bei weiterer Verdünnung die molekulare Leitfähigkeit sehr beträchtlich zunimmt. So steigt die Leitfähigkeit z. B. beim Chloracetat von 28,34 bei $v = 32$ auf 247,4 bei $v = 1024$.

Offenbar erklären sich diese abnormen Werte der molekularen Leitfähigkeit durch eine mit den höheren Verdünnungen wachsende hydrolytische Dissociation, hervorgerufen durch die schwache Basizität des $Hg(OH)_2$.

Nach Untersuchungen von Arrhenius[1]) besteht bezüglich des Phänomens der Hydrolyse ein fundamentaler Unterschied

1) Zeitschr. f. phys. Ch. V. 1.

zwischen den Salzen, welche einerseits aus einer schwachen Base oder Säure, andererseits aus einer schwachen Base und Säure gebildet sind, also entweder in einen oder zwei schwache Bestandteile zerfallen können. Dieser Unterschied prägt sich, wie Arrhenius schon an dem Beispiel des Anilinacetates zeigte, und von Ley an einer grösseren Anzahl von Schwermetallsalzen nachgewiesen ist[1]), sehr charakteristisch in den Werten der elektrischen Leitfähigkeit aus: Während die äquivalente Leitfähigkeit der Metallsalze der ersten Klasse, d. h. der starken Säuren, wie der Chlorhydrate, bei der Verdünnung 32 fast übereinstimmend mit einem in der Nähe von 100. (10^{-7}) liegenden Werte beginnt und je nach der Wertigkeit und Stärke der Metallbase mehr oder weniger stark ansteigt, beginnen manche aus schwachen Metallbasen, beispielsweise $Pb(OH)_2$ und $UrO_2(OH)_2$ etc. und schwachen Säuren z. B. Essigsäure gebildeten Salze, welche man Salze zweiter Klasse nennen kann, mit einem weit unterhalb 100 liegenden Werte, und nimmt die Leitfähigkeit einen ähnlichen Verlauf, wie man denselben bei den Quecksilbersalzen der Propionsäure, Essigsäure, Glykolsäure und Chloressigsäure findet.

Das Quecksilbersalz der Überchlorsäure hat infolge der sehr grossen Stärke derselben ganz den Charakter eines hydrolytisch gespaltenen Salzes der ersten Klasse. Seine äquivalente Leitfähigkeit λ_{32} beträgt ca. 119. Die grosse Differenz $\triangle = 114 = \lambda_{512} - \lambda_{32}$ deutet auf eine sehr beträchtliche hydrolytische Spaltung und damit auf die äusserst geringe Basizität des Quecksilberhydroxyds, sodass höchst wahrscheinlich diese Metallbase hinsichtlich ihrer Stärke hinter den organisch-aromatischen Basen vom Typus des Anilins zu stehen kommt.

Dass wirklich Hydrolyse vorliegt, beweist der Umstand, dass sich alle diese Sauerstoffsalze, wie beim Chloracetat gezeigt wurde, titrieren lassen, und ist ferner von anderer Seite durch katalytische Reaktionen der abgespaltenen Wasserstoffionen, insbesondere durch Inversion von Rohrzucker bei Gegenwart dieser Salze nachgewiesen worden.

1) Zeitschrift f. phys. Ch. 30, 1 Heft.

IV. Bestimmung der Grössenordnung einiger Säuren mittelst ihrer Quecksilbersalze.

Offenbar kann man das vorhin geschilderte Verhalten der Quecksilbersalze benutzen, um die Stärke mancher Säuren ihrer Grössenordnung nach zu bestimmen: Dieselben werden in ihr Mercurisalz übergeführt und aus den Werten der Leitfähigkeit desselben diejenige der Säuren geschätzt. Es wird dieses Verfahren da am Platze sein, wo die Säure durch Schwerlöslichkeit oder Zersetzlichkeit sich einer direkten Messung entzieht.

Ich habe von diesen Gesichtspunkten aus folgende vier Quecksilbersalze näher untersucht:

1. Quecksilbernitrit.
2. Das Quecksilbersalz des Methylnitramins.
3. Knallquecksilber.
4. Das Quecksilbersalz des Nitroforms.

1. Quecksilbernitrit

wurde in wässriger Lösung durch Behandeln einer $\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ molekularen Sublimatlösung mit der entsprechenden Menge reinen Silbernitrits bereitet. Das Sublimat setzte sich glatt zu Quecksilbernitrit um, denn in der Lösung war weder Chlor noch Silber nachzuweisen. Die Lösung reagierte sauer, gab die Reaktionen der Mercuriionen und erwies sich frei von Mercurosalz. Lässt man die Lösung in einem Schwefelsäureexsiccator verdunsten, so bleiben Krystallnadeln zurück, die sehr zerfliesslich und sehr zersetzlich sind. Sie geben alle Reaktionen der salpetrigen Säure und stellen offenbar das feste Quecksilbernitrit dar. Die salpetrige Säure lässt sich, wie in jedem anderen Nitrit, mit Kaliumpermanganat titrieren, wie folgender Versuch beweist: 10 ccm der molekularen $= {}^1/_8$ äquivalenten Quecksilbernitritlösung gebrauchten:

I. 12,44 ccm $\frac{1}{10}$ äquivalent Kaliumpermanganatlösung
II. 12,42 ccm $\frac{1}{10}$ „ „

Berechnet 12,5 ccm $\frac{1}{10}$ äquivalent Kaliumpermanganatlösung.

Im letzten Stadium entfärbte sich das Kaliumpermanganat sehr langsam.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit ergab folgende Resultate:

Quecksilbernitrit.

v	μ 25,0° I.	II
32	6,2	6,3
64		8,6
128		12,7

Aus den Werten von μ und aus dem Verlauf derselben bei variabler Verdünnung geht hervor, dass die salpetrige Säure von der Grössenordnung der Essigsäure sein muss, jedenfalls nicht zu den starken Säuren gerechnet werden darf. Dieser Schluss wird bestätigt durch das Verhalten der Alkalisalze der salpetrigen Säure, welche, wie Natriumacetat äusserst schwache, durch Indikatorreaktionen, beispielsweise Lackmuslösung, nachweisbare Hydrolyse zeigen. Andererseits weisen die Reaktionen der Lösung, sowie die Grössenordnung von μ darauf hin, dass keine Quecksilber-Stickstoffbindung vorliegen kann, die Formel $Hg(NO_2)_2$ also ausgeschlossen ist.

Der Ansicht von Kieseritzky, von dessen Arbeit: „Elektrometrische Konstitutionsbestimmungen“[1]) ich jüngst Kenntnis erhalten habe, möchte ich folgende Erörterungen gegenüberstellen.

Kieseritzki hält die salpetrige Säure für eine Imidoverbindung: $H.NO_2$, auf welchen Typus er auch die Salze bezieht. Die geringe Stärke der salpetrigen Säure, welche aus dem Verhalten ihrer Alkalisalze hervorgeht, ist sicher kein Grund, die Formel $HO.N:O$ zu verwerfen. Es ist eine allgemeine Thatsache, dass Säuren von der Formel HSO_x mit zunehmendem Sauerstoffgehalt immer stärker werden. Beispiele finden wir in der Reihe: $HO.Cl$, $HO.ClO_2$ und $H_2O_2.SO$, $H_2O_2.SO_2$. Bei den Säuren des Stickstoffs: $HO.N=(H_2O_2.N_2)$, $HO.NO$, $HONO_2$ steht die salpetrige Säure zwischen der sehr schwachen untersalpetrigen Säure und der sehr starken Salpetersäure.

2. Das Quecksilbersalz des Methylnitramins

wurde dargestellt durch Auflösen von Quecksilberoxyd in einer wässrigen, konzentrierten Lösung von Methylnitramin, aus

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 421.

welcher es sich in schönen, durchsichtigen Krystallnadeln abscheidet. Es ist in Wasser schwer löslich, sodass man nur eine Verdünnung 256 darstellen kann. Es besitzt die Zusammensetzung $Hg . C_2H_6N_4O_4$.

Analyse:

0,337,4 g des Salzes ergaben 0,2260 g HgS

Gefunden	für	berechnet
57,7 % Hg	$Hg . C_2H_6N_4O_4$	57,2 . % Hg

Es sollte untersucht werden, ob das Methylnitramin dem Quecksilberoxyd gegenüber als

Acylamin	oder	Hydroxylverbindung
$CH_3 . N . H . NO_2$		$CH_3 . N . NO . OH$

reagiert, und demgemäss in der Quecksilberverbindung ein Analogon eines Quecksilbersäureamids, z. B. des Quecksilberacetamids oder eines Quecksilbersauerstoffsalzes, z. B. des Quecksilbernitrits vorliegt. Die Untersuchung entschied für letztere Auffassung.

Das Salz reagiert deutlich sauer und giebt die Jodkaliumreaktion. Die molekulare Leitfähigkeit beträgt:

v	μ 25,0°
256	2,3.

Sie ist von derselben Grössenordnung, wie diejenige des Methylnitramins, für welche Herr Buchner im hiesigen Institut bei derselben Verdünnung $\mu = 5{,}0$ fand.

Aus dem Verhalten des Quecksilbermethylnitramins als Quecksilbersauerstoffsalz darf man rückwärts schliessen, dass conform mit anderen Beobachtungen im freien Methylnitramin eine Hydroxylverbindung vorliegt.

3. Knallquecksilber

konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit ebenfalls nur in grosser Verdünnung untersucht werden. Nach Beckmanns Methode[1]) dargestelltes Knallquecksilber wurde durch wiederholtes Lösen in Cyankalium und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt, längere Zeit mit Wasser, zuerst mit gewöhnlichem destillierten, später mit besonders gereinigtem Wasser digeriert und die letzten Auszüge der Messung der Leitfähigkeit unter-

[1]) Berl. Ber. 19, 993.

worfen, nachdem vorher durch eine Quecksilberbestimmung die Konzentration der Lösung bestimmt war.

I. 100 ccm der Lösung gaben 0,0454 g Hg S, entsprechend der Verdünnung:

$$v = 513.$$

II. 200 ccm der Lösung gaben 0,0905 g Hg S, entsprechend der Verdünnung:

$$v = 513{,}7.$$

Die Verdünnung betrug also im Durchschnitt 513. Die Leitfähigkeit erwies sich als sehr gering:

v	μ 25,0°
513	ca. 0,7

erhalten aus den Werten: k = 138,5 a = 16 bei Widerstand w = 1000. Die in Abzug gebrachte Leitfähigkeit des Wassers betrug $1{,}3 \cdot (10^{-10})$.

Das Knallquecksilber verhält sich demnach elektrisch ähnlich wie Quecksilbercyanid. Die Lösung des Knallquecksilbers reagiert neutral und giebt nicht die Reaktionen der Mercuriions.

Nach dem Vorgange von Nef ist man gewohnt, in der Knallsäure das Oxim des Kohlenoxyds C : NOH zu sehen und dem Knallquecksilber die Formel $C : NO \overset{Hg}{\underset{2}{\cdot}}$ zuzuschreiben.

Unsere Beobachtungen, wonach Knallquecksilber wie Quecksilbercyanid geradezu ein Nichtelektrolyt ist, berechtigen zu der Annahme, dass in der Knallsäure eine äusserst schwache Säure vorliegt; hiernach ist es aber weiter unwahrscheinlich, dass das Knallquecksilber eine Quecksilbersauerstoffbindung enthält, vielmehr ähnelt das Knallquecksilber in seinem Verhalten voll und ganz einer Verbindung mit Quecksilber-Stickstoff- oder Quecksilberkohlenstoffbindung, besonders dem Quecksilbercyanid. Diese Annahme wird noch durch eine weitere, beiden Verbindungen $Hg\,C_2\,N_2\,O_2$ sowie $Hg(CN)_2$ gemeinsame Reaktion gestützt: Bekanntlich gelingt die glatte Darstellung des Natriumsalzes der Knallsäure aus Knallquecksilber nur durch Vermittlung von Natriumamalgam, eine Reaktion, welche nach folgendem Versuch in der Überführung von

Quecksilbercyanid in Natriumcyanid durch Natriumamalgam ihr vollständiges Analogon hat:

2 g Quecksilbercyanid wurden in wässriger Lösung allmählich und unter Schütteln mit vierprozentigem Natriumamalgam in kleinem Überschuss versetzt. Der Verbrauch des Amalgams vollzieht sich fast ohne Wasserstoffentwickelung und so, dass man nach kurzer Zeit in der wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff kein Quecksilber mehr nachweisen kann. Die Reaktion ist also vollständig im Sinne der Gleichung

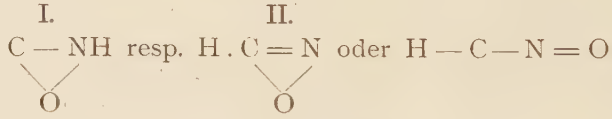
$$Hg(CN)_2 + Na_2Hg_x = 2\,NaCN + Hg_{x+1}$$

verlaufen.

Allgemein scheint ein nicht dissociiertes Quecksilbersalz einer Verbindung von säureähnlichem Charakter, welches eine Quecksilber-Kohlenstoff- oder Quecksilber-Stickstoffbindung enthält, durch Natriumamalgam in das dissociierte Natriumsalz der Säure überführbar zu sein. Es soll natürlich nicht angenommen werden, dass nach der Reaktion das Natrium an die Stelle des Quecksilbers getreten ist; vielmehr ist beim Quecksilbercyanid eine Wanderung des Natriums zum Stickstoff, beim Knallquecksilber eine solche zum Sauerstoff wahrscheinlich.

Man darf deshalb wohl zur Annahme neigen, dass die Knallsäure: $C=N-OH$ analog anderen Oximen tautomer im Sinne der Formeln:

I. II.



reagieren kann, und dass das Quecksilbersalz von diesen Formeln abzuleiten ist, von welchen man der zweiten mit Quecksilberkohlenstoffbindung den Vorzug geben muss.

4. Quecksilbernitroform.

Eine nach Hantzsch und Rinckenberger[1]) dargestellte ätherische Lösung von Nitroform wurde mit überschüssigem, feuchtem Quecksilberoxyd geschüttelt, wobei sich letzteres leicht löste, und sich die gelbe, ätherische Lösung des Nitroforms

[1]) Berl. Ber. 32, 628.

entfärbte. Dunstet man den Äther im Exsiccator ab, so bleiben völlig farblose, lange, anscheinend prismatische Krystallnadeln zurück. Nach nochmaligem Lösen und Krystallisieren aus Äther ergab die Analyse: .

0,3390 g des Salzes gaben 0,1572 g Hg S.

Gefunden	für	berechnet
39,98 % Hg	$\frac{Hg}{2}C(NO_2)_3$	40,03 % Hg.

Das Quecksilbernitroform besitzt eine für Salze auffallend grosse Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und übertrifft hierin sicher alle bislang bekannten Quecksilbersalze; in wenigen Tropfen Äther lösen sich grosse Mengen des Salzes farblos auf, schon beim Anhauchen mit Äther verflüssigt sich der Körper.

In Lösungen ist das Salz je nach der Natur des Mittels entweder farblos oder mehr oder weniger gelb gefärbt, und zwar löst sich der Körper:

	farblos:	schwach gelb:	stark gelb:
in	Äther	Alkohol	Wasser
	Benzol	Aceton	Pyridin
	Chloroform	Acetaldoxim	Benzonitril
	Essigäther		

Medien von geringer dissociierender Kraft, wie Äther und Benzol, lösen farblos, stark dissociierende Medien, wie Wasser, dagegen intensiv gelb. Pyridin, welches höchst wahrscheinlich eine nur geringe dissociierende Wirkung ausüben kann, bildet mit Quecksilbernitroform eine intensiv gelb gefärbte Doppelverbindung.

Eingehender wurde die wässrige Lösung untersucht. Die intensiv gelbe Lösung reagiert stark sauer, giebt die Ionenreaktionen des Quecksilbers und lässt sich mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator glatt titrieren:

10 ccm $\frac{1}{64}$ Quecksilbernitroformlösung gebrauchten:

3,11 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH, berechnet 3,12 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte, dass das Salz weitgehend electrolytisch und hydrolytisch gespalten ist, das negative Ion also sehr stark sein muss.

Quecksilbernitroform.

v	μ 25,0°
32	72,4
64	100,1
128	141,6
256	188,6
512	237,0
1024	297,6.

Das Quecksilbersalz zeigt demnach ein vollständig analoges Verhalten wie die Wasserstoffverbindung, das Nitroform, welches kürzlich von Hantzsch und Rinckenberger[1]) untersucht ist. Nach ihnen kommt dem farblosen Nitroform im trockenen Zustande und in nicht dissociierenden Lösungsmitteln, worin es ebenfalls farblos löslich ist, die Konstitution eines echten Nitrokörpers: $CH(NO_2)_3$ zu, bei der Lösung in Wasser stellt sich unter Wanderung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Sauerstoff der Isonitrotypus: $C.(NO_2)_2 : N{<}^{O}_{OH}$ her, welchem die gelbe Farbe eigen ist. Auf letzteren sind nach Hantzsch auch die Alkalisalze des Nitroforms zu beziehen, welche im festen, wie im gelösten Zustande intensiv gelb gefärbt sind.

Die Parallele in dem Verhalten des freien Nitroforms und seiner Quecksilberverbindung wird durch folgende Zusammenstellung ersichtlich:

	Nitroform	Isonitroform	Quecksilbernitroform	Quecksilberisonitroform
trocken, resp. fest:	farblos	nicht existenzfähig	farblos	nicht existenzfähig
in ätherischer Lösung:	farblos	nicht existenzfähig	farblos	nicht existenzfähig
in wässriger Lösung:	übergehend in Isonitroform	gelb	übergehend in Quecksilberisonitroform	gelb

1) Berl. Ber. **32**, 628.

Die völlige Analogie des Quecksilbersalzes mit seiner Wasserstoffverbindung zwingt uns, in verschiedenen Medien bei beiden die gleiche Konstitution anzunehmen. Im festen Salz, sowie in Lösungen nicht dissociierender Medien ist das Salz als wirkliches Quecksilbernitroform vorhanden, entsprechend der Konstitutionsformel: $Hg\begin{cases} C(NO_2)_3 \\ C(NO_2)_3 \end{cases}$, eine wahre metallorganische Verbindung. In der wässrigen Lösung stellt sich unter Verschiebung des Quecksilberatoms eine Quecksilber-Sauerstoffbindung her, wodurch die Verbindung den Charakter eines wahren Salzes erhält, d. h. dissociationsfähig wird.

$$Hg\begin{cases} C(NO_2)_3 \\ C(NO_2)_3 \end{cases} \rightarrow Hg\begin{cases} O.NO.C(NO_2)_2 \\ O.NO.C(NO_2)_2 \end{cases} \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \overset{+}{Hg} + \begin{matrix} O.NO.\overline{C}(NO_2)_2 \\ O.NO.\overline{C}(NO_2)_2 \end{matrix}$$

Dass das verschiedene Verhalten nicht etwa auf einer verschiedenen Molekulargrösse in dissociierenden und nicht dissociierenden Lösungsmitteln beruht, habe ich durch eine Molekulargewichtsbestimmung des Salzes in ätherischer Lösung aus der Siedepunktserhöhung erbracht, wonach dem Körper in dieser Lösung das einfache Molekulargewicht zukommt.

	g Substanz in 14,33 g Äther	Δ	M. gef.	M. ber.
I.	0,4975	0,133	548	500,6
II.	1,2808	0,378	496	500,6

Entsprechend dem von Hantzsch[1]) eingeführten Begriff „Pseudosäure" könnte man beide Zustände des Quecksilbernitroforms als den des wahren Salzes in wässriger Lösung und den des Pseudosalzes in nicht dissociierenden Medien unterscheiden.

Nach allem lassen sich demnach von den wichtigsten Bindungsformen des Quecksilbers in den Salzen oder Verbindungen desselben die Quecksilber-Sauerstoffbindungen von den Quecksilber-Kohlenstoff- und Quecksilber-Stickstoffbindungen scharf unterscheiden, und das Studium der Quecksilberverbindungen wird als diagnostisches Mittel zur Erforschung der Natur der Wasserstoffverbindungen häufig von Interesse sein.

1) Berl. Ber. **32**, 580.

Lebenslauf.

Ich, Karl, Wilhelm, Hermann Kissel, Sohn des Fabrikbesitzers Eduard Kissel und der Auguste Kissel, geb. Bethe, bin am 16. Februar 1874 in List bei Hannover geboren. Der Konfession nach bin ich Protestant. Meine Vorbildung erhielt ich auf dem „Kaiserin Auguste-Victoria"-Gymnasium zu Linden bei Hannover, welches ich Ostern 1894 nach bestandenem Maturitätsexamen verliess. Von Ostern 1894 bis Herbst 1895 besuchte ich die technische Hochschule zu Hannover und arbeitete im dortigen Laboratorium unter Herrn Professor Kraut. Bis Herbst 1896 genügte ich meinen militärischen Pflichten und bezog dann die Universität Marburg, wo ich im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Zincke arbeitete. Von hier ging ich im Herbst 1897 nach Würzburg, wo ich bis Ostern 1899 unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch arbeitete und den praktischen Teil meiner Dissertation ausführte.

Während meiner Studienzeit widmete ich mich hauptsächlich dem Studium der Chemie, ferner dem der Physik, Botanik, Mineralogie und technischer Fächer.

Ich besuchte die Vorlesungen, bezw. Practica der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Hannover: Kraut, Behrend, Dieterici, Kiepert Runge, Rodenberg, Frese, Eschweiler, Müller.

Marburg: Zincke, Rathke, Bauer, Meyer, Kohl, Schaum.

Würzburg: Hantzsch, Kraus, Röntgen, Medicus, Tafel, Hauptfleisch, Reitzenstein.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.